



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46712 (13) C2

(51) 6 C07C51/12, C07C27/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ СПИРТУ

1

2

(21) 96010075

(22) 09 01 1996

(24) 17 06 2002

(31) 9503382 5

(32) 21 02 1995

(33) GB

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р

(72) Діцел Еверт Джен, NZ, Джоунс Майкл Дейвід, GB, Пул Ендрю Дейвід, GB, Санлі Джон Глен, GB, Уатт Роберт Джон, GB

(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) Патент US № 4,046,807, 1977 Патент GB № 1 234 641, 1971 EP № 0 075 337 A1, 1982

(57) 1 Способ карбонилирования C₁-C₄ алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного, включающий взаимодействие C₁-C₄ алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного с монооксидом углерода в жидкой реакционной смеси в реакторе карбонилирования, отличающийся тем, что используют жидкую реакционную смесь содержащую

(а) родиевый катализатор, (б) алкилгалогенид и (в) в качестве промотора по меньшей мере один элемент, выбранный из рутения и осмия

2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что жидкая реакционная смесь содержит также сложный эфир спирта и/или его реакционноспособного производного и карбоновую кислоту в концентрации от 0,1 до 50масс %

3 Способ по п. 2, отличающийся тем, что используют жидкую реакционную смесь, содержащую также воду в концентрации от 0,1 до 15масс %

4 Способ по п. 3, отличающийся тем, что концентрацию сложного эфира поддерживают до 5масс %

5 Способ по п. 3 или 4, отличающийся тем, что концентрация воды не превышает 7масс %

6 Способ по п. 5, отличающийся тем, что концентрация сложного эфира превышает 1,2масс %

7 Способ по любому из пп. 3-6, отличающийся тем, что парциальное давление монооксида углерода в реакторе не превышает 15 бар

8 Способ по п. 7, отличающийся тем, что парциальное давление монооксида углерода не превышает 5 бар

9 Способ по п. 2, отличающийся тем, что реакцию ведут в безводных условиях

10 Способ по п. 9, отличающийся тем, что используют жидкую реакционную смесь, содержащую также сопромотор, выбранный из группы, включающей йодиды металлов Группы 1А, йодиды четвертичного аммония и иодиды фосфония, в концентрации до 30масс %

11 Способ по п. 10, отличающийся тем, что молярное отношение монооксида углерода к водороду в реакторе превышает 10/1

12 Способ по любому из пп. 9 и 11, отличающийся тем, что парциальное давление водорода в реакторе поддерживают до 0,5 бар

13 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что реактивная смесь содержит метанол и/или его реакционноспособное производное и продукт карбонилирования, выбранный из группы, включающей уксусную кислоту, уксусный ангидрид и их смеси

14 Способ по п. 13, отличающийся тем, что указанный продукт карбонилирования отделяют от родиевого катализатора при парциальном давлении монооксида углерода, меньшем, чем давление в реакторе

Настоящее изобретение относится к способу карбонилирования и, в частности, к способу карбонилирования C₁-C₄ спирта и/или его реакционноспособного производного в присутствии родиевого катализатора и алкилгалогенида

Способы карбонилирования в присутствии родиевых катализаторов известны и описаны, на-

пример, в патенте США 3769329, патенте Великобритании 1538783 и Европейском патенте 0087070

Способы карбонилирования в присутствии рутениевых и осмиевых катализаторов также известны. Так, в патенте Великобритании 1234641 описан способ получения органической кислоты

(13) C2

(11) 46712

(19) UA

или сложного эфира путем карбонилирования спирта, галоида, сложного эфира, простого эфира или фенола в присутствии катализатора на основе благородного металла, выбранного из иридия, платины, палладия, осмия и рутения и их соединений, и промотора, которым является галоген или его соединение

Согласно Jenner et al в J Mol Catalysis 40 (1987) 71 - 82 соединения рутения являются эффективными катализаторами карбонилирования для превращения первичных спиртов в кислоты и сложные эфиры при высоких давлениях CO. Описанные опыты проводились в стандартных условиях при давлении CO, равном 450 бар, а при низких давлениях CO получали высокие выходы углеводородов и низкий выход сложного эфира

В патенте Великобритании 2029409 описан способ получения алифатических карбоновых кислот и сложных эфиров путем взаимодействия монооксида углерода со спиртами при повышенном давлении, равном 34 атмосферам или выше, в присутствии рутениевого катализатора и галогенсодержащего промотора

В патенте США 4046807 описан способ получения уксусного ангидрида из метилового эфира уксусной кислоты и монооксида углерода в присутствии катализатора на основе благородного металла VIII Группы, выбранного из рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины

Техническая проблема, которую нужно решить, заключается в разработке усовершенствованного способа карбонилирования C₁-C₄алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного в присутствии родиевого катализатора и алкилгалогенида

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предложен способ карбонилирования C₁-C₄алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного, включающий взаимодействие C₁-C₄алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного с монооксидом углерода в жидкой реакционной смеси в реакторе карбонилирования, отличающийся тем, что жидкая реакционная смесь содержит (а) родиевый катализатор, (б) алкилгалогенид и (в) в качестве промотора по меньшей мере один элемент, выбранный из рутения и осмия

Продуктом карбонилирования в соответствии с настоящим изобретением являются соответственно карбоновая кислота, алкиловый эфир и/или ангидрид карбоновой кислоты. Таким образом, соответствующей карбоновой кислотой, получаемой из алкилового спирта с n атомами углерода, является карбоновая кислота с n + 1 атомами углерода. Соответствующим сложным эфиром, получаемым из алкилового спирта с n атомами углерода, является сложный эфир карбоновой кислоты с n + 1 атомами углерода из спиртового реагента. Соответствующим ангидридом карбоновой кислоты, получаемым из алкилового спирта с n атомами углерода, является ангидрид карбоновой кислоты с n + 1 атомами углерода. Предпочтительно уксусную кислоту, метилацетат и/или уксусный ангидрид получают в соответствии со способом по настоящему изобретению путем карбонилирования метанола и/или его реакционно-

способного производного. Предпочтительно метанол и/или метилацетат используют в качестве реагентов. Уксусную кислоту можно получить, используя предлагаемый в настоящем изобретении способ, путем карбонилирования метанола и/или реакционноспособных производных метанола, включающих метилацетат, диметилловый эфир и метилиодид. Уксусный ангидрид можно получить в соответствии со способом по настоящему изобретению путем карбонилирования в практически безводных условиях из метилацетата и/или диметиллового эфира, необязательно в присутствии метанола и/или воды в реагенте, подаваемом в реактор

Карбоновую кислоту можно получить в качестве продукта карбонилирования в процессе по настоящему изобретению при наличии, по меньшей мере, конечной концентрации воды в жидкой реакционной смеси, составляющей, по меньшей мере, 0,1 масс %. Вода может образовываться *in situ* в жидкой реакционной смеси, например, в результате реакции этерификации между спиртовым реагентом и карбоновой кислотой. Воду можно также подавать в реактор карбонилирования вместе с другими компонентами жидкой реакционной смеси или отдельно от них. Воду можно отделять от других компонентов реакционной смеси на выходе из реактора и в соответствующих количествах вновь подавать в реактор для поддержания концентрации воды в жидкой реакционной смеси. Приемлемая концентрация воды в жидкой реакционной смеси составляет от 0,1 до 15 масс %. Предпочтительно концентрацию воды поддерживать ниже 14 масс %, более предпочтительно ниже 11 масс % и наиболее предпочтительно ниже 7 масс %

Ангидрид карбоновой кислоты можно получить в качестве продукта карбонилирования в процессе по настоящему изобретению необязательно вместе с карбоновой кислотой, следя за тем, чтобы жидкая реакционная смесь поддерживалась в практически безводном состоянии. Под практически безводными условиями понимается полное отсутствие воды или ее содержание в жидкой реакционной смеси в реакторе карбонилирования в количестве менее 0,1 масс %

По крайней мере, некоторая часть спирта и/или его реакционноспособного производного может быть превращена в соответствующий сложный эфир и в таком виде присутствовать в жидкой реакционной смеси в результате взаимодействия с карбоновой кислотой или растворителем. Может использоваться любая приемлемая концентрация сложного эфира в жидкой реакционной смеси, например, от 0,1 до 50 масс %, предпочтительно до примерно 35 масс %. Таким образом, например, при непрерывном процессе получения уксусной кислоты карбонилированием метанола и/или его реакционноспособного производного в присутствии воды, концентрация метилацетата в жидкой реакционной смеси обычно может достигать до 5 масс %, тогда как при непрерывном процессе получения уксусного ангидрида карбонилированием метанола и/или его реакционноспособного производного в практически безводных условиях концентрация метилаце-

тата в жидкой реакционной смеси может обычно составлять от 15 до 30 масс %

Было установлено, что наряду со снижением концентрации воды в жидкой реакционной смеси предпочтительно увеличивать концентрацию сложного эфира. Так, например, в процессе получения уксусной кислоты при концентрации воды 5,7 масс % концентрация метилацетата предпочтительно должна превышать 1,2 масс %, а при концентрации воды 1,2 масс % концентрация метилацетата предпочтительно должна превышать 2 масс %

Родиевый катализатор в жидкой реакционной смеси может включать любое родийсодержащее соединение, растворимое в жидкой реакционной смеси. Родиевый катализатор можно добавлять к жидкой реакционной смеси в любой приемлемой форме, которая растворяется в жидкой реакционной смеси или превращается в растворимую форму. Примеры пригодных родийсодержащих соединений, которые можно добавлять к жидкой реакционной смеси, включают $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$, хлористый родий(III), тригидрат хлористого родия(III), бромид родия(III), иодид родия(III), ацетат родия(III), дикарбонилациацетонат родия, $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

Предпочтительно концентрацию родиевого катализатора в жидкой реакционной смеси поддерживать в пределах от 50 до 5000 част./млн по весу родия, более предпочтительно от 100 до 1500 част./млн

Рутениевый и/или осмиевый промотор может включать любое осмий- и/или рутенийсодержащее соединение, растворимое в жидкой реакционной смеси. Промотор можно добавлять к жидкой реакционной смеси для реакции карбонилирования в любой пригодной форме, которая растворяется в жидкой реакционной смеси или превращается в растворимую форму. Соединение промотора может использоваться в виде несодержащих хлоридов соединений, таких, как ацетаты, которые растворяются в одном или нескольких компонентах жидкой реакционной смеси, например, воде и/или уксусной кислоте, и в виде таких растворителей они вводятся в реакцию

Примеры пригодных рутенийсодержащих соединений, которые можно использовать, включают хлористый рутений(III), тригидрат хлористого рутения(III), хлористый рутений(IV), бромистый рутений(III), иодид рутения(III)-металлический рутений, оксиды рутения, формиат рутения(III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3] \text{H}^+$, тетра(ацето)хлоррутеней(II,III), ацетат рутения(III), пропионат рутения (III), бутират рутения (III), рутенийпентакарбонил, трирутенийдодекакарбонил и смешанные рутениевые галокарбонилы, такие, как димер дихлортрикарбонилрутения(II), димер дибромтрикарбонилрутения(II), и другие органорутениевые комплексы, такие, как тетрапорбис(4-цимен)дирутений(II), тетрапорбис(бензол)дирутений(II), полимер дихлор(циклоокта-1,5-диен)рутения(II) и трис(ацетиацетонат)рутений(III)

Примеры пригодных осмийсодержащих соединений, которые можно использовать, включают хлористый осмий(III) в виде гидрата или в безвод-

ном виде, металлический осмий, тетраоксид осмия, триосмийдодекакарбонил, пентахлор- μ -нитрододиосмий и смешанные осмиевые галокарбонилы, такие, как димер трикарбонилдихлоросмия(II), и другие органоосмиевые комплексы

При получении уксусного ангидрида путем карбонилирования метилацетата необязательно с метанолом в процессе по настоящему изобретению при экспериментах в автоклаве периодического действия, который продолжался только в течение примерно 20 минут, было установлено, что трихлорид рутения(III) и трихлорид осмия(III) не являлись пригодными источниками промотора до тех пор, пока водород присутствовал в подаваемом газе монооксида углерода. Не основываясь на какой-либо теории, полагают, что при получении уксусного ангидрида с использованием способа по настоящему изобретению способом промотор предпочтительно добавляют к жидкой реакционной смеси в низкоокисленном состоянии или же превращают в низкоокисленное состояние *in situ* в жидкой реакционной смеси. Таким образом, эти предшественники можно превращать в приемлемую форму в течение длительного промежутка времени, например, в непрерывном процессе карбонилирования, когда катализатор непрерывно рециркулирует между реактором карбонилирования и секцией извлечения продукта

Приемлемое молярное отношение каждого промотора к родиевому катализатору составляет от 0,1 до 20, предпочтительно от 1 до 10. Более предпочтительно молярное отношение каждого промотора к родию составляет примерно 1 до 1, когда предлагаемый в настоящем изобретении способ осуществляется в практически безводной жидкой реакционной смеси

Предпочтительно, чтобы алкилгалогенид имел такую же алкильную часть, что и алкильная часть в реагенте, более предпочтительно метил. Предпочтительно в качестве алкилгалогенида использовать иодид или бромид, более предпочтительно иодид. Концентрация алкилгалогенида в жидкой реакционной смеси предпочтительно составляет от 1 до 30 масс %, более предпочтительно от 1 до 20 масс % и наиболее предпочтительно от 5 до 20 масс %

Реагент монооксид углерода может быть практически чистым или может содержать инертные примеси, такие, как двуокись углерода, метан, азот, инертные газы, вода и C_1 - C_4 парафиновые углеводороды

Наличие водорода в загружаемом в реактор монооксиде углерода и количество образующегося *in situ* водорода в результате реакции распада водяного газа необходимо поддерживать предпочтительно на низком уровне, т.е. парциальное давление водорода не должно превышать 2 бар, поскольку присутствие водорода может привести к образованию продуктов гидрогенизации. Увеличение парциального давления водорода в процессе карбонилирования, осуществляемом в практически безводных условиях, может повысить скорость реакции, что может привести также к нежелательному увеличению образования побочных продуктов. Преимущество настоящего изобретения за-

ключается в том, что наличие промотора, такого, как рутений, дает возможность поддерживать скорость реакции при более низком парциальном давлении водорода, которое было бы необходимо без этого промотора. Преимуществом этого является уменьшение образования побочных продуктов при одновременном сохранении скорости реакции. Так, например, промоторы по настоящему изобретению позволяют снизить парциальное давление водорода в непрерывном процессе получения уксусного ангидрида с 0,6 - 1 бар до 0,5 бар (обычно до 0,05 - 0,5 бар) при одновременном сохранении скорости реакции и уменьшении образования побочных продуктов. Предпочтительно, чтобы молярное соотношение монооксида углерода к водороду в реакторе превышало 10^{-1} . Парциальное давление монооксида углерода при реакции обычно составляет от 1 до 70 бар, предпочтительно от 1 до 45 бар и более предпочтительно от 1 до 35 бар. Парциальное давление монооксида углерода в процессе получения уксусного ангидрида обычно составляет от 20 до 30 бар, а парциальное давление монооксида углерода в процессе получения уксусной кислоты в присутствии воды обычно не превышает 15 бар.

Было установлено, что каталитическая система по настоящему изобретению дает особые преимущества при получении карбоновой кислоты, такой, как уксусная кислота, при относительно низком парциальном давлении монооксида углерода, где скорость реакции может быть ограничена количеством монооксида углерода в растворе в жидкой реакционной смеси. Было установлено, что в этих условиях преимуществом каталитической системы по настоящему изобретению является обеспечение увеличения скорости реакции карбонилирования по сравнению с каталитическими системами, не содержащими промоторов по настоящему изобретению. Это преимущество позволяет увеличить скорость реакции при относительно низком парциальном давлении монооксида углерода, например, ниже 5 бар, благодаря, например, низкому общему давлению в реакторе карбонилирования или благодаря высокому давлению паров компонентов жидкой реакционной смеси, например, при высокой концентрации сложного эфира в жидкой реакционной смеси, или благодаря высокой концентрации инертных газов (например, азота и диоксида углерода) в реакторе карбонилирования. Преимуществом каталитической системы по изобретению является возможность увеличения скорости карбонилирования в тех случаях, когда скорость реакции уменьшается из-за наличия монооксида углерода в растворе в жидкой реакционной смеси в результате ограниченного массообмена, например, вследствие плохого перемешивания.

Еще одно преимущество каталитической системы по настоящему изобретению состоит в том, что рутениевый или осмиевый промотор действует как стабилизатор для родиевого катализатора при относительно низких парциальных давлениях монооксида углерода, например, менее 0,25 бар, например, в процессе выделения продукта карбонилирования из реакционной смеси с возвратом катализатора в реакцию карбонилирования.

Еще одним преимуществом каталитической системы по настоящему изобретению является увеличение скорости карбонилирования по сравнению с использованием только родия, что достигается за счет низких концентраций воды при получении карбоновых кислот, например, составляющих менее 7 масс % воды в реакционной смеси во время получения уксусной кислоты.

Избыточное давление при реакции карбонилирования обычно составляет от 1 до 100 бар, предпочтительно от 20 до 50 бар. Температура реакции карбонилирования обычно составляет от 130 до 250°C, предпочтительно от 170 до 200°C.

В жидкой реакционной смеси могут присутствовать сопромоторы, включая иодиды металлов Группы IA, иодиды четвертичного аммония и иодиды фосфония. Такие сопромоторы уменьшают образование летучих компонентов промотора и тем самым облегчают выделение и очистку продукта. Если продуктом реакции карбонилирования при наличии конечной концентрации воды является карбоновая кислота, такая, как уксусная кислота, то концентрация сопромотора в жидкой реакционной смеси предпочтительно эквивалентна (при молярном расчете) менее примерно 3 масс % иодида лития. Если в процессе реакции карбонилирования получают ангидрид карбоновой кислоты, такой, как уксусный ангидрид, то концентрация сопромотора в жидкой реакционной смеси предпочтительно находится вблизи предела его растворимости, например, составляет вплоть до 30% по весу иодида, такого, как N,N' -диметилимидозолийиодид или иодид лития.

Карбоновую кислоту и/или ангидрид карбоновой кислоты можно использовать в качестве растворителя для реакции.

Предлагаемый в настоящем изобретении процесс можно проводить периодически или непрерывно, предпочтительно непрерывно.

Получаемые продукты карбонилирования - карбоновую кислоту, сложный эфир и/или ангидрид карбоновой кислоты - можно извлекать из реактора путем вывода из него жидкой реакционной смеси и отделять кислоту, сложный эфир и/или уксусный ангидрид за одну, или несколько стадий однократной равновесной и/или фракционной перегонки от других компонентов жидкой реакционной смеси, таких, как родиевый катализатор, рутениевый и/или осмиевый промотор, алкилгалогенид, вода (если присутствует) и неизрасходованные реагенты, которые можно повторно подавать в реактор для поддержания их необходимых концентраций в жидкой реакционной смеси. Такое разделение обычно осуществляют при парциальном давлении монооксида углерода, которое меньше, чем в реакторе карбонилирования. Получаемую кислоту, сложный эфир и/или ангидрид можно также отбирать из реактора в виде пара.

Изобретение поясняется далее с помощью приведенных ниже примеров и чертежей (фиг 1 - 6), которые приведены только для иллюстрации изобретения. На фиг 1 показан график зависимости поглощения монооксида углерода от времени реакции для эксперимента Е и примеров 3 и 5, на фиг 2 показан график зависимости поглощения

монооксида углерода от времени реакции для примера Б и эксперимента Н, на фиг 3 изображен график, характеризующий зависимость степени влияния рутениевого промотора на скорость реакции от расчетной концентрации воды, на фиг 4 показан график зависимости поглощения монооксида углерода от времени реакции для эксперимента К и примера В, и на фиг 5 и 6 показаны графики влияния концентрации водорода в подаваемом в реактор газе на скорость реакции при безводном карбонилировании

В рассматриваемых примерах скорости реакции рассчитываются как количество молей полученного продукта/израсходованного реагента на литр холодной дегазированной реакционной смеси в час (моль/л/час)

В примерах концентрация компонентов и, в частности, воды и метилацетата, в процессе реакции карбонилирования рассчитывается для исходного состава, исходя из предположения, что один моль воды расходуется на каждый моль расходуемого монооксида углерода. Никакие органические компоненты в верхней части автоклава не учитываются

В ряде экспериментов по карбонилированию с однократной загрузкой исходных продуктов использовали автоклав Hastelloy В2 (товарный знак) емкостью 150мл, оборудованный мешалкой Magnedrive (товарный знак) и устройством для жидкой инъекции. Газ в автоклав подавали из газовой балластной емкости, причем подаваемый газ поддерживал давление в автоклаве на постоянном уровне, а скорость поглощения газа рассчитывалась (с точностью порядка $\pm 1\%$) по скорости падения давления в газовой балластной емкости

По окончании каждого эксперимента пробы жидкости и газа, отбираемые из автоклава, анализировали методом газовой хроматографии

В каждом эксперименте карбонилирования с однократной загрузкой в автоклав загружали рутениевый или осмиевый промотор и жидкие компоненты жидкой реакционной смеси, за исключением той части уксусной кислоты, в которой, был растворен родиевый катализатор

Автоклав дважды продували азотом и один раз монооксидом углерода и затем нагревали с одновременным перемешиванием (1000об/мин) до 185°C . После того, как системе давали стабилизироваться при автогенном давлении в течение 30 минут, в автоклав затем под давлением монооксида углерода инжестировали раствор родиевого катализатора в уксусной кислоте. Избыточное давление в автоклаве впоследствии поддерживали на уровне 27бар за счет подачи в него при необходимости монооксида углерода через устройство для жидкой инъекции из балластной емкости

По истечении первых 30 секунд, в течение которых монооксид углерода давали раствориться в реакционной смеси, последующий расход газа из балластной емкости измеряли через каждые 30с и исходя из этого рассчитывали скорость карбонилирования, выраженную в виде количества молей монооксида углерода на литр жидкой реакционной смеси в час (моль/л/ч). После прекращения отбора монооксида углерода из балластной емко-

сти или по истечении 40 минут, в течение которых шла реакция, иногда раньше, подачу газа в автоклав прекращали. Содержимое автоклава охлаждали до комнатной температуры, и газы осторожно выпускали из автоклава, отбирали пробы и проводили анализ. Жидкую реакционную смесь выгружали из автоклава, отбирали пробы и анализировали жидкие продукты и побочные продукты

Для получения надежных и достоверных результатов обычно проводили несколько одинаковых опытов, следя за исходным состоянием автоклава, которое может заметно повлиять на результаты опытов. Этот период приведения в соответствие с нормами часто различен для разных типов автоклавов и может зависеть от предыдущих работ, проводившихся в автоклаве

Эксперимент А

Основной эксперимент проводили при загрузке в автоклав метилацетата (244ммоль), воды (912ммоль), метилиодида (101ммоль) и уксусной кислоты (703ммоль). Раствор родиевого катализатора состоял из $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0,19ммоль), растворенного в уксусной кислоте (83ммоль). Реакцию проводили при избыточном постоянном давлении 27бар и при температуре 185°C

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 8,2моль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 12,1масс %. К этому моменту было фактически полностью израсходовано все количество метилацетата. Наблюдали также высокую степень конверсии в уксусную кислоту. В конце эксперимента в жидкой реакционной смеси были обнаружены следы уксусного альдегида как побочного продукта. Удаленные в конце эксперимента неконденсирующиеся газы подвергали анализу. Этот анализ не показал наличие водорода, но показал наличие азота и монооксида углерода. Составы смеси выражали в виде объемной процентной концентрации измеряемых газов, и было обнаружено, что они содержат 2,7% двуокиси углерода и метан (следы), причем баланс содержал монооксид углерода

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор

Эксперимент В

Повторяли эксперимент А. Скорость реакции, измеренная тем же способом, что и в эксперименте А, составляла 8,8моль/л/час

Удаленный в конце эксперимента газ анализировали аналогично эксперименту А и обнаружили содержание 3,4% двуокиси углерода и метана (следы)

Пример 1

Повторяли эксперимент А, за исключением того, что в автоклав перед добавлением раствора родиевого катализатора вначале загружали RuI_3 (3,98ммоль)

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 8,3моль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 11,9масс %. Эта скорость, в пределах погрешности эксперимента, была такой же,

как и скорости, измеренные в экспериментах А и В. Этот пример показывает, что в условиях данного примера при высоких концентрациях воды присутствие в жидкой реакционной смеси рутения не оказало заметного положительного влияния на скорость карбонилирования. Последующие эксперименты показывают, что уменьшение концентрации воды положительно влияет на скорость реакции.

Эксперимент D

Основной эксперимент проводили при более низкой, чем в экспериментах А и В, концентрации воды. В автоклав загружали метилацетат (244ммоль), воду (556ммоль), метилиодид (102ммоль) и уксусную кислоту (809ммоль). Раствор родиевого катализатора содержал $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0,20ммоль), растворенного в уксусной кислоте (83ммоль). Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27бар и при температуре 185°C.

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась неизменной и составляла 8,06ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 6,8масс %. Уксусная кислота была основным (> 99%) обнаруженным жидким продуктом. Измеряемые, неконденсирующиеся газы, оставшиеся в конце реакции в автоклаве при комнатной температуре, анализировали аналогично описанному выше и обнаружили содержание 1,3% по объему двуокиси углерода и метан (следы), причем баланс содержал монооксид углерода.

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 2

Повторяли эксперимент D, за исключением того, что в автоклав перед добавлением раствора родиевого катализатора вначале загружали RuI_3 (3,95ммоль).

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 7,4ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 6,0масс %. Реакции давали протекать до завершения, и последующий анализ жидкой реакционной смеси показал, что в ней основным продуктом является уксусная кислота (> 99%). Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали 2,7% двуокиси углерода, 0,4% метана и монооксид углерода (баланс).

Этот эксперимент выполнен в соответствии с настоящим изобретением и показывает положительный эффект присутствия рутения в жидкой реакционной смеси, заключающийся в поддержании скорости карбонилирования при снижении концентрации воды по меньшей мере до такого низкого уровня, как 6,0масс %. Последующие примеры показывают возможность сохранения скорости реакции даже при более низких концентрациях воды.

Эксперимент E

Основной эксперимент проводили при более низкой, чем в эксперименте D, концентрации воды. В автоклав загружали метилацетат (244ммоль), воду (272ммоль), метилиодид

(101ммоль) и уксусную кислоту (894ммоль). Раствор родиевого катализатора содержал $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0,20ммоль), растворенного в уксусной кислоте (83ммоль). Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27бар и при температуре 185°C.

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода не оставалась постоянной, но было установлено, что она снижалась от начального значения 6,9ммоль/л/час до прекращения реакции через 40 минут (см. фиг. 1, на которой показана зависимость поглощения монооксида углерода от времени реакции). Уксусная кислота была основным (> 99%) обнаруженным продуктом. Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс).

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 3

Повторяли эксперимент E, за исключением того, что в автоклав перед добавлением раствора родиевого катализатора вначале загружали $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,39ммоль).

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 6,8ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 2,8масс % (см. фиг. 1). Реакции давали протекать до завершения, и последующий анализ жидкой реакционной смеси показал, что в ней основным продуктом является уксусная кислота (> 99%) несмотря на то, что также были обнаружены следы метилхлорида (без определения количества). Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс).

Эксперимент, описанный в этом примере, выполнен в соответствии с настоящим изобретением и показывает, что наличие рутения в жидкой реакционной смеси позволяет поддерживать скорость реакции постоянной при низких концентрациях воды.

Пример 4

Повторяли пример 3, за исключением того, что в автоклав загружали $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,94ммоль), метилацетат (244ммоль), воду (270ммоль) и уксусную кислоту (895ммоль).

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 8,8ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 1,7масс % (см. фиг. 1). Реакции давали протекать до завершения, и последующий анализ жидкой реакционной смеси показал, что в ней основным продуктом является уксусная кислота (> 99%) несмотря на то, что также были обнаружены следы метилхлорида (без определения количества). Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс).

Эксперимент, описанный в этом примере, выполнен в соответствии с настоящим изобретением.

и показывает положительное влияние увеличения концентрации рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования при поддержании скорости реакции постоянной при низких концентрациях воды

Пример 5

Повторяли пример 3, за исключением того, что в автоклав загружали $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,92ммоль), метилацетат (244ммоль), воду (267ммоль), метилиодид (102ммоль) и уксусную кислоту (894ммоль)

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 10,4ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 1,6масс % (см фиг 1 и 2) Реакции давали протекать до завершения, и последующий анализ жидкой реакционной смеси показал, что в ней основным продуктом является уксусная кислота (> 99%) несмотря на то, что также были обнаружены следы метилхлорида (без определения количества) Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс)

Эксперимент, описанный в этом примере, выполнен в соответствии с настоящим изобретением и показывает положительное воздействие дополнительного увеличения концентрации рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования при поддержании скорости реакции постоянной при низких концентрациях воды

Результаты примеров 4 и 5 и эксперимента Е графически представлены на фиг 3 в виде зависимости скорости реакции от расчетной концентрации воды Эти графики свидетельствуют о положительном влиянии рутения на поддержание скорости реакции при снижении концентрации воды в процессе периодической реакции Можно ожидать, что такие же результаты будут получены и реакторов непрерывного действия

Пример 6

Повторяли эксперимент Е, за исключением того, что в автоклав перед добавлением раствора родиевого катализатора вначале загружали гидрат трихлорида осмия (1,69ммоль)

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода оставалась постоянной и составляла 7,3ммоль/л/час до достижения расчетной концентрации воды 2,3масс % Скорость реакции затем снижалась, поскольку реакции давали протекать до завершения Основным жидким продуктом была уксусная кислота (> 99%) несмотря на то, что были обнаружены следы метилхлорида (без определения количества) Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (1,1%) и монооксид углерода (баланс)

Эксперимент, описанный в этом примере, выполнен в соответствии с настоящим изобретением и показывает положительное влияние наличия осмия в жидкой реакционной смеси на скорость реакции

Эксперимент F

В автоклав загружали метилацетат (244ммоль), воду (270ммоль), метилиодид (101ммоль), уксусную кислоту (978ммоль) и

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,63ммоль) Раствор родиевого катализатора в автоклав не добавляли Автоклав нагревали до 185°C и поддерживали эту температуру при постоянном избыточном давлении 28бар в течение 1ч, но при этом не наблюдали поглощение газообразного монооксида углерода из балластной емкости

По окончании эксперимента измеренное количество метилацетата в жидкой реакционной смеси составило 226ммоль (при таком высоком уровне этот результат может иметь некоторую погрешность поверки) Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс)

Описанный пример не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал родиевый катализатор Этот пример показывает, что сам по себе рутений не работает как катализатор карбонилирования метилацетата

Эксперимент G

Повторяли эксперимент F за исключением того, что в автоклав загружали гидрат трихлорида осмия (1,69ммоль), а не тригидрат трихлорида рутения

По окончании эксперимента измеренное количество метилацетата в жидкой реакционной смеси составило 233ммоль (при таком высоком уровне этот результат может иметь некоторую погрешность поверки) Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс)

Описанный пример не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал родиевый катализатор Этот эксперимент показывает, что сам по себе осмий не работает как катализатор карбонилирования метилацетата

Эксперимент H

В автоклав загружали метилацетат (244ммоль), воду (271ммоль), метилиодид (101ммоль) и уксусную кислоту (894ммоль) и иодид лития (3,81ммоль) Раствор родиевого катализатора содержал $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0,20ммоль), растворенного в уксусной кислоте (83ммоль) Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27бар и при температуре 185°C

Скорость реакции по поглощению монооксида углерода не оставалась постоянной, но было установлено, что она снижалась от начального значения 6,8ммоль/л/час до прекращения реакции через 40 минут (см фиг 2) Уксусная кислота была основным (> 99%) обнаруженным жидким продуктом Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (следы) и монооксид углерода (баланс)

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор Этот эксперимент показывает, что добавление иодида лития к жидкой реакционной смеси не обеспечивает поддержание скорости реакции постоянной при низких концен-

трациях воды

Примеры при низком парциальном давлении монооксида углерода

С использованием описанной выше процедуры была проведена серия экспериментов с однократной загрузкой, за исключением того, что автоклав дважды продували азотом, а затем нагревали до 185°C с одновременным перемешиванием (1000 об/мин). При достижении температуры 185°C в автоклав подавали азот для получения требуемого давления, давление которого было меньше, чем конечное давление в условиях реакции. Магистраль для подвода газа затем вентилировалась и продувалась монооксидом углерода. Избыточное давление в автоклаве впоследствии поддерживали на постоянном уровне 27 - 28 бар за счет подачи при необходимости монооксида углерода из газовой балластной емкости через жидкостное инжекторное устройство. Парциальное давление монооксида углерода, использовавшееся в эксперименте, затем подсчитывали простым вычитанием давления, при котором при 185°C в автоклав подавали азот, из конечного давления в условиях реакции. Измерение поглощения газа проводили так же, как описано выше.

Эксперимент I

Основной эксперимент проводили при загрузке в автоклав метилацетата (244 ммоль), воды (911 ммоль), метилиодида (102 ммоль) и уксусной кислоты (706 ммоль). Раствор родиевого катализатора состоял из $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0,19 ммоль), растворенного в уксусной кислоте (83 ммоль). Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27,5 бар с парциальным давлением монооксида углерода 6,3 бар и при температуре 185°C.

Рассчитанная скорость реакции по поглощению монооксида углерода после 5 минут составила 6,4 моль/л/час. Наблюдали высокую степень конверсии в уксусную кислоту. В конце эксперимента в жидкой реакционной смеси были обнаружены следы уксусного альдегида как побочного продукта. Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (3,7%), метан (2,1%) и монооксид углерода (баланс).

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 7

Повторяли эксперимент I, за исключением того, что в автоклав перед загрузкой раствора родиевого катализатора вначале добавляли RuCl_3 (3,96 ммоль). Избыточное давление в условиях реакции поддерживали на уровне 27,3 бар, причем избыточное парциальное давление монооксида углерода составляло 5,9 бар.

Рассчитанная скорость реакции по поглощению монооксида углерода после 5 минут составила 5,0 моль/л/час. Наблюдали высокую степень конверсии в уксусную кислоту. В конце эксперимента в жидкой реакционной смеси были обнаружены следы уксусного альдегида как побочного продукта. Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали

двуокись углерода (6,4%), метан (6,9%) и монооксид углерода (баланс). Разницу между скоростью, измеренной в этом эксперименте, и скоростью, измеренной в эксперименте I, не следует принимать во внимание, поскольку небольшие отличия в парциальном давлении монооксида углерода также учитывались.

Этот пример показывает, что присутствие рутения в жидкой реакционной смеси в этом эксперименте при сравнительно высоком парциальном давлении монооксида углерода и сравнительно высокой концентрации воды не оказывает заметного положительного влияния на скорость реакции. В последующих экспериментах показано, что более низкое парциальное давление монооксида углерода оказывает положительное влияние на скорость реакции.

Эксперимент K

Повторяли эксперимент I, за исключением того, что в автоклав загружали метилацетат (244 ммоль), воду (911 ммоль), метилиодид (101 ммоль) и уксусную кислоту (704 ммоль), и реакцию проводили при 185°C, общем избыточном давлении 27,4 бар и парциальном давлении монооксида углерода 4,8 бар (использовали 0,20 ммоль катализатора).

Рассчитанная скорость реакции по поглощению монооксида углерода после 5 минут составила 3,6 моль/л/час (см. фиг. 4). Реакция заканчивалась лишь после подачи из балластной емкости 104 ммоль монооксида углерода, что соответствует карбонилированию 43% метилацетатного реагента. Основным продуктом, обнаруженным в жидкой реакционной смеси в конце эксперимента, была уксусная кислота (> 99%). Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (4,3%), метан (9,5%) и монооксид углерода (баланс). В отличие от эксперимента I и примера 7 после открытия автоклава были обнаружены явные признаки экстенсивного осаждения катализатора. Такое осаждение катализатора обусловлено низким парциальным давлением монооксида углерода во время проведения этого эксперимента.

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 8

Повторяли эксперимент K, за исключением того, что в автоклав загружали $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3,93 ммоль), метилацетат (244 ммоль), воду (906 ммоль), метилиодид (101 ммоль) и уксусную кислоту (703 ммоль). Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27,6 бар, парциальном давлении монооксида углерода 4,7 бар и при температуре 185°C.

Рассчитанная скорость реакции по поглощению монооксида углерода после 5 минут составила 6,4 моль/л/час (см. фиг. 4). Реакция продолжалась до тех пор, пока не был израсходован весь метилацетатный реагент. Основным продуктом, обнаруженным в жидкой реакционной смеси в конце эксперимента, была уксусная кислота (> 99%). Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали

двуокись углерода (3,7%), метан (2,1%) и монооксид углерода (баланс) При открытии автоклава в нем не было обнаружено явных признаков осаждения катализатора

Эксперимент, описанный в этом примере, был выполнен в соответствии с настоящим изобретением и свидетельствует о положительном влиянии наличия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость реакции при низких парциальных давлениях монооксида углерода Этот пример показывает также, что рутений стабилизирует родиевый катализатор при низких парциальных давлениях монооксида углерода, как это может происходить, например, при отделении конечного продукта от катализатора во время выделения продукта из реакционной смеси, что имеет место при меньшем парциальном давлении монооксида углерода, чем при реакции карбонилирования

Пример 9

Повторяли пример 8, за исключением того, что в автоклав до добавления раствора родиевого катализатора вначале загружали RuCl_3 (3,96ммоль), метилацетат (244ммоль), воду (914ммоль), метилиодид (101ммоль) и уксусную кислоту (703ммоль) Реакцию проводили при постоянном избыточном давлении 27,5бар, парциальном давлении монооксида углерода 4,6бар и при температуре 185°C

Рассчитанная скорость реакции по поглощению монооксида углерода после 5 минут составила 5,4моль/л/час Реакции давали протекать до завершения Последующий анализ жидкой реакционной смеси показал наличие уксусной кислоты (> 99%) уксусного ангидрида (спед) Неконденсирующиеся газы, которые анализировали аналогично описанному выше, содержали двуокись углерода (5,3%), метан (3,1%) и монооксид углерода (баланс) При открытии автоклава в нем не было обнаружено явных признаков осаждения родиевого катализатора

Эксперимент, описанный в этом примере, был выполнен в соответствии с настоящим изобретением, поскольку он показывает, что добавление рутения к жидкой реакционной смеси при низких парциальных давлениях монооксида углерода стабилизирует родиевый катализатор и промотирует скорость реакции

Реакции в практически безводных условиях

Эксперимент L

В описанных ниже экспериментах и примерах использовался автоклав Hastelloy B2 (товарный знак), аналогичный использовавшемуся в вышеприведенных экспериментах и примерах, но емкостью 300мл Применявшаяся процедура также была аналогичной

Автоклав с одноразовой загрузкой исходных материалов продували монооксидом углерода и затем в него загружали уксусную кислоту (30г, 0,50ммоль), уксусный ангидрид (15г, 0,147ммоль), N-метилимидазол (10,56г, 0,129ммоль), метилацетат (45г, 0,61ммоль) и метилиодид (38,55г, 0,27ммоль) При комнатной температуре с использованием монооксида углерода в автоклаве поднимали избыточное давление до 25,4бар Содержимое автоклава нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин) После стабилизации температуры

общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 38бар за счет подачи монооксида углерода Затем при перекомпрессии монооксида углерода вводили родиевый катализатор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2093г, 0,54ммоль), растворенный в 10г уксусной кислоты, для получения избыточного давления в реакционной смеси, равного 39,8бар Реакцию проводили при избыточном постоянном давлении (39,8бар) при подаче в автоклав при необходимости монооксида углерода из балластной емкости для поддержания давления в автоклаве вплоть до окончания поглощения дополнительных количеств газа Давление в балластной емкости измеряли каждые 12 секунд и по этим данным строили кривую полинома третьей степени, по которой рассчитывали скорость карбонилирования (моль/л/час)

Концентрацию метилацетата в реакторе рассчитывали по поглощению монооксида углерода в ходе реакции При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 3,5моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 2,80моль/л/час Количество метана как побочного продукта составляло 0,29ммоль, а количество двуокиси углерода как побочного продукта составляло 6,93ммоль Анализ конечного реакционной смеси показал, что концентрация этилиденди-ацетата как побочного продукта составила 1091част /млн

Чистота монооксида углерода составил > 99,9%, причем в качестве примеси в основном содержался азот Могли также присутствовать следы водорода в количестве, меньшем нижнего предела аналитического обнаружения

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор

Эксперимент M

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода в него вначале загружали $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (0,2831г, 0,55ммоль) и уксусную кислоту (1,0г, 0,17ммоль) Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (39г), уксусный ангидрид (15г), N-метилимидазол (10,61г), метилацетат (45,1г) и метилиодид (38,52г) При комнатной температуре с использованием монооксида углерода в автоклаве поднимали избыточное давление до 25,0бар Содержимое автоклава нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин) После стабилизации температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 39,8бар за счет подачи монооксида углерода Реакция протекала при постоянном избыточном давлении (39,8бар) в течение 1,5 часов В течение этого времени фактически не наблюдали поглощение монооксида углерода при максимальной скорости 0,02моль/л/час

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал родиевый катализатор

Пример 10

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что в автоклав через загрузочную воронку загружали $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (0,2837г, 0,55ммоль) после продувки автоклава монооксидом углерода и затем в автоклав заливали жидкие реакционные компоненты уксусную кислоту (30г), уксусный ангидрид (15г), N-метилимидазол (10,59г), метилацетат (45,1г) и метилиодид (38,71г). Затем при комнатной температуре с использованием монооксида углерода в автоклаве поднимали избыточное давление до 25,0бар и затем при перемешивании (1500об/мин) нагревали до реакционной температуры, равной 185°C. После стабилизации температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 35,6бар за счет подачи монооксида углерода. Затем при перекомпрессии монооксида углерода вводили катализатор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2100г, 0,54ммоль), растворенный в 10г уксусной кислоты. После инъекции раствора родиевого катализатора избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 39,0бар. Реакция протекала вплоть до окончания поглощения дополнительного количества газа.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 4,91моль/л/час, при концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 3,40моль/л/час. Газожидкостной хроматографический анализ пробы жидкой реакционной смеси показал наличие 940масс част /млн этилендиацетата как побочного продукта, образовавшегося в процессе реакции. Анализ газов, удаленных из автоклава, с помощью газовой хроматографии показал, что в процессе реакции образовалось 0,58ммоль метана и 4,06ммоль двуокиси углерода.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования метилацетата в практически безводных условиях при получении уксусного ангидрида.

Эксперимент N

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что автоклав продували водородом перед загрузкой уксусной кислоты (32г), уксусного ангидрида (15г), N-метилимидазола (10,57г), метилацетата (45г) и метилиодида (38,63г). Затем избыточное давление в реакторе с помощью водорода доводили до внешнего давления 2,0бар, а затем с помощью монооксида углерода поднимали общее избыточное давление до 27бар и нагревали до температуры реакции 185°C. Затем при перекомпрессии монооксида углерода вводили катализатор $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2103г), растворенный в 10г уксусной кислоты. После этого реакция протекала так же, как и в эксперименте L, но при избыточном давлении 39,6бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,62моль/л/час, при концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 5,35моль/л/час. Анализ пробы жидкой реакционной смеси с помощью газожидкостной хроматографии показал наличие 4572масс част /млн этилендиацетата как побочно-

го продукта, образовавшегося в процессе реакции. Анализ газов, удаленных из автоклава, с помощью газовой хроматографии показал, что в процессе реакции образовалось 11,18ммоль метана и 2,35ммоль двуокиси углерода.

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Эксперимент P

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что общее избыточное давление в ходе реакции после инъекции раствора родиевого катализатора поддерживали на уровне 55бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 4,47моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 2,93моль/л/час. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1032част /млн.

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 11

Повторяли пример 10, за исключением того, что общее избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 55бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 6,2моль/л/час, при концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 4,28моль/л/час. Анализ конечной реакционной смеси показал наличие 665част /млн этилендиацетата как побочного продукта.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и в отличие от эксперимента P показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси рутения на скорость карбонилирования в практически безводных условиях при более высоком общем давлении в ходе реакции.

Пример 12

Повторяли пример 10, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода добавляли $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (2,83г, 5,53ммоль) и уксусную кислоту (2,09г). Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (23,6г), уксусный ангидрид (15г), N-метилимидазол (10,59г), метилацетат (45г) и метилиодид (41,34г). При комнатной температуре при перемешивании (1500об/мин) в автоклаве поднимали избыточное давление до 25бар и затем нагревали до реакционной температуры, равной 185°C. После стабилизации реакционной температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 35,9бар за счет подачи монооксида углерода. После инъекции раствора родиевого катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2095г в 10г уксусной кислоты) избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 39,2бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 6,23моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 4,12моль/л/час. Количество

двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,49ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,58ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 810част./млн

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси рутения на скорость карбонилирования в практически безводных условиях

Пример 13

Повторяли пример 10, за исключением того, что после загрузки в автоклав $[\text{Ru}(\text{CO})_5\text{Cl}_2]_2$ (0,2833г) и уксусной кислоты (1г, 0,017ммоль) его продували водородом. Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (30г), уксусный ангидрид (15г), N-метилимидазол (10,60г), метилацетат (45,2г) и метилиодид (38,59г). Для подъема избыточного давления в автоклаве до 2,0бар при комнатной температуре использовали водород, а затем в автоклаве с помощью монооксида углерода общее избыточное давление поднимали до 25,1бар. Автоклав нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры общее избыточное давление увеличивали до 35,3бар за счет подачи монооксида углерода. Затем в автоклав инжестировали катализатор и избыточное давление в ходе реакции после инъекции раствора родиевого катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2105г в 10г уксусной кислоты) поддерживали на уровне 39,6бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 8,64моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 5,76моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 4,09ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 11,11ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 7739част./млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси рутения на скорости карбонилирования в практически безводных условиях и в присутствии монооксида углерода и водорода при молярном отношении монооксида углерода к водороду более 10 : 1.

Пример 14

Повторяли пример 10, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода в него добавляли $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,2306г) и уксусную кислоту (1,04г). Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (29г), уксусный ангидрид (15г), 1-N-метилимидазол (10,56г), метилацетат (45г) и метилиодид (38,59г). Затем в реакторе при комнатной температуре с помощью монооксида углерода избыточное давление поднимали до 25,3бар и нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 35,8бар за счет подачи монооксида углерода. После инъекции раствора родиевого катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2088г в 10г уксусной

кислоты) избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 39,6бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,47моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 3,70моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,47ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,16ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1331част./млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси рутения на скорости карбонилирования в практически безводных условиях.

Пример 15

Повторяли пример 10, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода в него добавляли $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (0,2973г, 0,33ммоль) и уксусную кислоту (1,08г, 0,017ммоль). Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (29г), уксусный ангидрид (15г), 1-N-метилимидазол (10,54г), метилацетат (45г) и метилиодид (38,59г). Затем в реакторе при комнатной температуре с помощью монооксида углерода избыточное давление поднимали до 25,1бар и нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 35,7бар за счет подачи монооксида углерода. После инъекции раствора родиевого катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2100г в 10г уксусной кислоты) избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 39,5бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 8,86моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 4,27моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,41ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,57ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1010част./млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси осмия на скорости карбонилирования в практически безводных условиях.

Пример 16

Повторяли пример 10, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода в него добавляли $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (1,6267г) и уксусную кислоту (1,03г). Затем в автоклав загружали уксусную кислоту (26,2г), уксусный ангидрид (15г), 1-N-метилимидазол (10,58г), метилацетат (45,1г) и метилиодид (39,86г). Затем в реакторе при комнатной температуре с помощью монооксида углерода избыточное давление поднимали до 25,9бар и нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры общее избыточное давление в автоклаве увеличивали до 36,7бар за счет подачи монооксида уг-

периода. После инъекции раствора родиевого катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2108г в 10г уксусной кислоты) избыточное давление в ходе реакции поддерживали на уровне 40,7бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,29моль/л/час, при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 4,02моль/л/час. Анализ жидкой реакционной смеси по окончании реакции с помощью газожидкостной хроматографии показал наличие 1370масс част /млн этилендиацетата как побочного продукта. Анализ газов, удаленных из автоклава, с помощью газовой хроматографии показал, что в ходе реакции образовалось по 2,93моля двуокиси углерода и метана.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние наличия в жидкой реакционной смеси осмия на скорости карбонилирования в практически безводных условиях. Этот пример также показывает, что использование осмиевого промотора позволяет получить такую скорость реакции, которая сопоставима со скоростью реакции в эксперименте N, но без использования водорода и, следовательно, с меньшими количествами образующихся в процессе реакции побочных продуктов - этилендиацетата и метана.

Пример 17

Повторяли пример 10, за исключением того, что до продувки автоклава монооксидом углерода в него добавляли $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,291г, 1,1ммоль) и уксусную кислоту (1г), а затем загружали следующие компоненты:

Уксусная кислота	29,0г
Уксусный ангидрид	15г
1-N-метилимидазол	10,62г
Метилацетат	45,38г
Метилиодид	38,42г

Затем в реакторе при комнатной температуре с помощью монооксида углерода избыточное давление поднимали до 25,4бар и нагревали до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры общее избыточное давление увеличивали до 36бар с помощью монооксида углерода перед инъекцией катализатора ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2106г в 10г уксусной кислоты) при перекомпрессии монооксида углерода. Реакция протекала при постоянном избыточном давлении 39,9бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 2,39моль/л/час, а при расчетном количестве метилацетата, равном 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 1,81моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,89ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,0ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 606част /млн.

Пример 18

Повторяли пример 17, используя аналогичные количества реагентов.

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в 1г уксусной кислоты)	0,2850г
Уксусная кислота (основная загрузка)	29г
Уксусный ангидрид	15г
1-N-метилимидазол	10,62г
Метилацетат	45,1г
Метилиодид	38,52г
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (в 10г уксусной кислоты)	0,2104г

В этом примере, однако, автоклав продували водородом после загрузки в него $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и сначала с помощью водорода при комнатной температуре доводили избыточное давление до 2,2бар, а затем перед нагреванием с помощью монооксида углерода поднимали общее избыточное давление до 25бар.

Реакция протекала при общем избыточном давлении 39,0бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 25масс %, скорость реакции составляла 8,51моль/л/час, а при 16масс % метилацетата скорость составляла 5,83моль/л/час. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 6407част /млн.

Этот пример иллюстрирует эффект использования водорода в сочетании с $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Пример 19

Повторяли пример 18, за исключением того, что вместо $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ использовали $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (0,3263г, 0,36ммоль) и в автоклав загружали следующие компоненты и в нем были следующие условия:

Уксусная кислота $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	11,1г
Уксусная кислота (основная загрузка)	29г
Уксусный ангидрид	15,21г
1-N-метилимидазол	10,65г
Метилацетат	45г
Метилиодид	38,56г
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (в 10г уксусной кислоты)	0,21г
Начальное повышение давления (водородом)	2,1бар, изб
Последующее повышение давления при комнатной температуре монооксидом углерода (общее давление)	25,3бар, изб
Давление перед инъекцией родиевого катализатора	35,9бар, изб
Постоянное давление при реакции	40,3бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 8,30 моль/л/час, а при 16масс % метилацетата скорость составляла 5,54моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,33ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 6,40ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 10992част /млн.

Эксперимент R

Повторяли пример 18, но без какого-либо рутениевого соединения или имидазольного сопромотора. Автоклав продували водородом до загрузки в него следующих компонентов

Уксусная кислота	59г
Уксусный ангидрид	15г
Метилацетат	44,98г
Метилиодид	29,45г

Затем в автоклаве при комнатной температуре с помощью водорода создавали избыточное давление 2,0бар, а затем общее избыточное давление поднимали до 40бар с помощью монооксида углерода перед нагревом до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры инжестрировали катализатор ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2119г в 10г уксусной кислоты), и реакция протекала при постоянном избыточном давлении 54бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 2,70моль/л/час, а при расчетном количестве метилацетата, равном 16масс %, скорость составляла 1,34моль/л/час.

Пример 20

Повторяли эксперимент R, за исключением того, что до продувки автоклава водородом в него загружали $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ (0,285г, 0,55ммоля).

После загрузки других компонентов избыточное начальное избыточное давление в автоклаве доводили водородом до 1бар, а затем при комнатной температуре общее избыточное давление поднимали с помощью монооксида углерода до 43бар.

Затем вводили катализатор ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,213г в 10г уксусной кислоты), и реакция протекала при постоянном избыточном давлении 55бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 3,37моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 1,98моль/л/час. Этот пример показывает преимущество наличия рутения по сравнению с экспериментом R.

Эксперимент S

В этом эксперименте в качестве сопромотора карбонилирования использовали иодид щелочного металла - иодид лития.

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что в атмосфере азота на дно автоклава сначала помещали LiI (17,14г, 0,128ммоля) и добавляли уксусную кислоту (20,01г, 0,33ммоля) под прикрытием азота. Затем автоклав снова собирали и продували азотом, а затем монооксидом углерода перед загрузкой в него следующих реагентов

Уксусная кислота	21,34г
Уксусный ангидрид	15,06г
Метилацетат	45,1г
Метилиодид	20,43г

После этого при комнатной температуре избыточное давление в автоклаве с помощью монооксида углерода поднимали до 25,9бар перед нагревом до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры

общее избыточное давление в автоклаве за счет подачи монооксида углерода из балластной емкости поднимали до 36,3бар, а затем при перекомпрессии монооксида углерода вводили катализатор ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2104г в 10г уксусной кислоты). Реакция протекала при постоянном избыточном давлении 40,0бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 8,81моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 5,66моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,72ммоля, а количество метана как побочного продукта составило 0,57ммоля. Анализ жидкой реакционной смеси по окончании реакции показал наличие 554част /млн этилендицетата.

Описанный эксперимент не характеризует настоящее изобретение, поскольку не использовали ни рутениевый, ни осмиевый промотор.

Пример 21

Повторяли эксперимент S, за исключением того, что вначале вместе с иодидом лития (17,10г) и уксусной кислотой (21г) загружали $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0,2303г, 0,36ммоля). Использовали аналогичные количества реагентов и следующие условия

Уксусная кислота	20г
Уксусный ангидрид	15,04г
Метилацетат	45,33г
Метилиодид	20,35г
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты	0,2094г
Начальное повышение давления с помощью монооксида углерода	25,9бар, изб
Последующее повышение давления с помощью монооксида углерода	35,9бар, изб
Постоянное давление в ходе реакции	40,0бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 10,06моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 5,27моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,30ммоля, а количество метана как побочного продукта составило 3,30ммоля. Анализ жидкой реакционной смеси по окончании реакции показал наличие 423част /млн этилендицетата.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает преимущество использования рутения с сопромотором в виде иодида лития для получения уксусного ангидрида.

Пример 22

Повторяли эксперимент S, за исключением того, что вначале вместе с LiI (17,17г, 0,128ммоля) и уксусной кислотой (20г) добавляли $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (0,3264г, 0,36ммоля). Использовали аналогичные количества реагентов и следующие условия

Уксусная кислота	20г
Уксусный ангидрид	15,03г
Метилацетат	45,13г
Метилиодид	20,32г
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (в 10г уксусной кислоты)	0,2098г
Начальное повышение	26,0бар, изб

давления с помощью монооксида углерода

Последующее повышение давления

36,2бар, изб

Постоянное давление в ходе реакции

40,7бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 10,70моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 6,10моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,31ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,73ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 757част /млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает преимущество использования смеси с сопромотормом в виде иодида лития для получения уксусного ангидрида.

Эксперимент Т

Повторяли эксперимент S, за исключением того, что после продувки азотом для продувки использовали водород и загружали следующие компоненты

LiI	17,18г
с уксусной кислотой	21г
Дополнительное количество уксусной кислоты	20,0г
Уксусный ангидрид	15,02г
Метилацетат	45г
Метилиодид	20,29г

Избыточное давление в автоклаве поднимали с помощью водорода до 2,2бар, затем общее избыточное давление с помощью монооксида углерода поднимали до 25,9бар перед нагревом до 185°C при перемешивании (1500об/мин). После стабилизации температуры избыточное давление за счет подачи монооксида углерода увеличивали до 35,7бар. Затем инжектировали катализатор ($[Rh(CO)_2Cl]_2$, 0,2104г в 10г уксусной кислоты), и реакция протекала при постоянном общем избыточном давлении 40,6бар вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 10,43моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 7,01моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,42ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 14,54ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал наличие 4601част /млн этилендиацетата как побочного продукта.

Пример 23

Повторяли эксперимент Т с использованием следующих количеств реагентов и следующих условий

Начальная загрузка	
$[Ru(CO)_3Cl]_2$	0,2823г (0,55ммоль)
LiI	17,25г
Уксусная кислота (начальная загрузка)	20г
Основная загрузка	
Уксусная кислота	20,0г

Уксусный ангидрид

15,03г

Метилацетат

45,45г

Метилиодид

20,19г

Катализатор

$[Rh(CO)_2Cl]_2$ в 10г уксусной кислоты

0,2107г

Давления

Начальное повышение с помощью водорода

2,2бар, изб

Последующее повышение давления с помощью монооксида углерода до общего давления

25,0бар, изб

Увеличение при 185°C до

35,0бар, изб

Постоянное давление в ходе реакции

39,7бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 11,67моль/л/час, а при 16масс % скорость составляла 7,87моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,72ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 13,79ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал наличие 5644част /млн этилендиацетата как побочного продукта.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает преимущество использования рутения с йодидом лития в качестве сопромотора и наличия монооксида углерода и водорода при отношении монооксида углерода к водороду более 10 : 1 при получении уксусного ангидрида.

Эксперимент U

При повторениях эксперимента S были получены скорости карбонилирования, значительно более низкие, чем указанные выше. Более высокие скорости в эксперименте S вероятно были обусловлены загрязнением осмием, оставшегося от предыдущего эксперимента. При попытках повторения эксперимента возникали проблемы, связанные с окислением LiI на воздухе, загружаемого в автоклав до начала реакции. Поэтому использовали следующие альтернативные процедуры.

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что на дно автоклава в атмосфере азота помещали дигидрат ацетата лития (13,10г, 0,128ммоль) и добавляли уксусную кислоту (1,81г, 0,03ммоль) под прикрытием азота. После этого автоклав собирали, устанавливали на место и продували азотом. Затем автоклав продували монооксидом углерода и загружали уксусную кислоту (9,55г, 0,16ммоль), уксусный ангидрид (41,33г, 0,40ммоль), метилацетат (35,66г, 0,48ммоль) и метилиодид (39,04г, 0,275ммоль). После этого избыточное давление в автоклаве повышали с помощью монооксида углерода до окружающего давления 25,4бар. Затем содержимое перемешивали (1500об/мин) и нагревали до 185°C. После стабилизации температуры за счет подачи монооксида углерода из балластной емкости избыточное давление увеличивали до 36,2бар. С использованием перекомпрессии монооксида углерода вводили катализатор $[Rh(CO)_2Cl]_2$ (0,2109г, 0,54ммоль), рас-

творенный в 10г уксусной кислоты, для получения избыточного давления для проведения реакции 41,16бар. Реакция протекала при постоянном избыточном давлении (41,16бар) вплоть до окончания поглощения дополнительного количества монооксида углерода.

Концентрацию метилацетата в реакторе рассчитывали по поглощению монооксида углерода в процессе реакции. При концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 3,77моль/л/час, при 16масс % метилацетата скорость составляла 2,53моль/л/час.

Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,34ммоль, а количество метана как побочного продукта, составило 0,59ммоль. Анализ жидкой реакционной смеси по окончании реакции показал наличие 346част /млн этилендиацетата.

Эксперимент V

Повторяли эксперимент L, за исключением того, что автоклав три раза продували монооксидом углерода, а затем один раз смесью, состоящей из примерно 0,25% водорода в монооксиде углерода. Смесью газов монооксид углерода/водород использовали для повышения давления в автоклаве, для инъекции катализатора и для подачи из балластной емкости. В автоклав загружали следующие компоненты:

Уксусная кислота	29,82г
Уксусный ангидрид	15,01г
Метилацетат	45,10г
Метилиодид	38,53г
1-N-метилимидазол	10,56г
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ в 10г уксусной кислоты	0,2110г

После этого избыточное давление в автоклаве повышали до 25,16бар смесью водорода и монооксида углерода (0,248%Н₂). После стабилизации температуры общее избыточное давление увеличивали до 35,16бар. Реакция протекала при постоянном избыточном давлении 40,0бар.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,65моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,43моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 4,47ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,12ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 2016част /млн.

Пример 24

Повторяли эксперимент V, за исключением того, что в автоклав перед продувкой в качестве начальной загрузки добавляли Ru₃(CO)₁₂ (0,2308г) и 1г уксусной кислоты. Затем в автоклав последовательно загружали следующие компоненты:

Уксусная кислота	29,13г
Уксусный ангидрид	15,02г
Метилацетат	45,00г
Метилиодид	38,69г
1-N-метилимидазол	10,51г
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ в 10г уксусной кислоты	0,2096г

При расчетной концентрации метилацетата,

равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 8,45моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,88моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,75ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,17ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1529част /млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние присутствия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования и концентрацию побочных продуктов в присутствии 1-N-метилимидазола в качестве промотора в практически безводных условиях.

Эксперимент W

Повторяли эксперимент V, за исключением того, что использовали смесь, состоящую из примерно 0,1% водорода в монооксиде углерода.

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 8,25моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 4,34моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,47ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,58ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1102част /млн.

Пример 25

Повторяли эксперимент W, за исключением того, что в автоклав перед продувкой в качестве начальной загрузки добавляли 0,2308г Ru₃(CO)₁₂ и 1,10г уксусной кислоты. Затем в автоклав последовательно загружали следующие компоненты:

Уксусная кислота	28,95г
Уксусный ангидрид	15,01г
Метилацетат	45,23г
Метилиодид	38,53г
1-N-метилимидазол	10,45г
[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ в 10г уксусной кислоты	0,2103г

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,46моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,13моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,88ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,66ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1420част /млн.

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние присутствия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования и концентрацию побочных продуктов в присутствии 1-N-метилимидазола в качестве промотора в практически безводных условиях.

Эксперимент X

Повторяли эксперимент V, за исключением того, что использовали смесь, состоящую из при-

мерно 0,05% водорода в монооксиде углерода В автоклав загружали следующие реагенты

Уксусная кислота	29,72г
Уксусный ангидрид	15,00г
Метилацетат	45,10г
Метилиодид	38,72г
1-N-метилимидазол	10,56г

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты 0,2098г

Избыточное давление в ходе реакции составляло 39,4бар

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,67моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 3,99моль/л/час Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 4,00ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,29ммоль Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 914част /млн

Пример 26

Повторяли эксперимент X, за исключением того, что в автоклав перед продувкой в качестве начальной загрузки добавляли 0,2304г $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и 1,04г уксусной кислоты, а количество уксусной кислоты, загруженной в автоклав в последующем, составило 29г

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,45моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,12моль/л/час Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 3,46ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 0,29ммоль Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1181част /млн

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние присутствия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования и концентрацию побочных продуктов в присутствии 1-N-метилимидазола в качестве промотора в практически безводных условиях

Эксперимент Y

Повторяли эксперимент T с использованием следующих количеств реагентов и следующих условий

Начальная загрузка

LiI	17,21г
Уксусная кислота	20,01г

Основная загрузка

Уксусная кислота	20,06г
Уксусный ангидрид	15,05г
Метилацетат	45,13г
Метилиодид	20,35г

Катализатор

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты 0,2101г

Давления

Начальное повышение с помощью водорода	0,09бар, абс
Последующее повышение	25,1бар, изб

давления с помощью монооксида углерода

Увеличение давления при 185°C до 35,8бар, изб

Постоянное давление в ходе реакции 40,2бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 9,52моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 6,39моль/л/час Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,16ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 11,06ммоль Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 475част /млн

Пример 27

Повторяли эксперимент Y, за исключением того, что в начальной загрузке находился $[\text{Rh}(\text{CO})_3\text{Cl}]_2$ (0,2841г) Вначале в автоклаве с помощью водорода создавали абсолютное давление 0,09бар, затем с помощью монооксида углерода избыточное давление доводили до 24,2бар, а при 185°C избыточное давление увеличивали до 35,3бар, и реакция протекала при постоянном избыточном давлении 36,9бар

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 10,79моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 7,09моль/л/час Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,13ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,70ммоль Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 700част /млн

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние присутствия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования и концентрацию побочных продуктов в присутствии LiI в качестве промотора в практически безводных условиях

Эксперимент Z

Повторяли эксперимент U, за исключением того, что автоклав продували три раза монооксидом углерода, а затем один раз смесью, состоящей из примерно 0,25% водорода в монооксиде углерода Эту смесь затем использовали вместо чистого монооксида углерода для повышения давления в автоклаве, для ввода катализатора и для подачи из балластной емкости Прикрытие водорода не обязательно использовали при загрузке начальной загрузки Загружаемые реагенты и условия были следующими

Начальная загрузка

Дигидрат ацетата лития	13,23г
Уксусная кислота	11,02г

Основная загрузка

Уксусный ангидрид	41,29г
Метилацетат	35,79г
Метилиодид	38,96г

Катализатор

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты 0,2096г

Давления

Начальное повышение давления с помощью смеси 0,11% H_2/CO 25,3бар, изб
 Последующее повышение давления с помощью смеси 0,11% H_2/CO 35,1бар, изб
 Постоянное давление в ходе реакции 40,1бар, изб
 При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 5,93моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 4,97моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,88ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,15ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 495част /млн

Пример 28

Повторяли эксперимент Z, за исключением того, что в начальную загрузку добавляли 0,2308г $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, а избыточное давление в ходе реакции составляло 39,5бар

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции составляла 9,36моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 6,51моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,28ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,71ммоль

Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 740част /млн

Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает положительное влияние присутствия рутения в жидкой реакционной смеси на скорость карбонилирования и концентрацию побочных продуктов в практически безводных условиях при добавлении к реакционной смеси ацетата лития

Эксперимент АА

Повторяли эксперимент Z, за исключением того, что использовали смесь, состоящую из примерно 0,25% водорода в монооксиде углерода

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, скорость реакции составляла 7,84моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость составляла 6,14моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 1,15ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 1,15ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 681част /млн

Пример 29

Повторяли эксперимент АА, за исключением того, что в начальную загрузку добавляли 0,2308г $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Использовали те же количества реагентов и те же условия

При расчетной концентрации метилацетата, равной 26масс %, расчетная скорость реакции

составляла 9,95моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 6,88моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,24ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 2,24ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 1227част /млн

Пример 30

Повторяли эксперимент U с загрузкой в автоклав следующих компонентов

Начальная загрузка
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 0,2313г
 Дигидрат ацетата лития 13,14г
 Уксусная кислота 11,02г

Основная загрузка
 Уксусный ангидрид 41,41г
 Метилацетат 35,72г
 Метилиодид 38,98г

Катализатор
 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты 0,2095г

Давления

Начальное повышение давления с помощью монооксида углерода 25,3бар, изб
 Последующее повышение давления до 36,0бар, изб
 Постоянное давление в ходе реакции 39,9бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 25масс %, расчетная скорость реакции составляла 9,72моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 5,13моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,26ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 2,26ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиацетата как побочного продукта, равную 459част /млн

Пример 31

Повторяли эксперимент U с загрузкой в автоклав следующих компонентов

Начальная загрузка
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 2,30г
 Дигидрат ацетата лития 13,13г
 Уксусная кислота 6,10г

Основная загрузка
 Уксусный ангидрид 41,54г
 Метилацетат 35,71г
 Метилиодид 41,75г

Катализатор
 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ в 10г уксусной кислоты 0,2105г

Давления

Начальное повышение давления с помощью монооксида углерода 25,0бар, изб
 Последующее повышение давления до 36,0бар, изб
 Постоянное давление в ходе реакции 39,2бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 25масс %, скорость реакции составляла

11,03моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, скорость реакции составляла 6,51моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,21ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 10,50ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиациетата как побочного продукта, равную 1750част /млн.

Пример 32

Повторяли пример 30, за исключением того, что автоклав продували водородом, давления были следующими:

Начальное повышение давления с помощью водорода	2,2бар, изб
Дополнительное повышение давления с помощью монооксида углерода до	25,1бар, изб
Последующее повышение давления перед инъекцией катализатора	35,6бар, изб
Постоянное давление в ходе реакции	39,7бар, изб

При расчетной концентрации метилацетата, равной 25масс %, скорость реакции составляла 12,62моль/л/час, а при расчетной концентрации метилацетата, равной 16масс %, расчетная скорость реакции составляла 8,70моль/л/час. Количество двуокиси углерода как побочного продукта составило 2,84ммоль, а количество метана как побочного продукта составило 21,59ммоль. Анализ конечной реакционной смеси показал концентрацию этилендиациетата как побочного продукта, равную 7542част /млн.

Примеры 31 и 32 показывают, что рутений при молярном отношении к родию 10 : 1 с йодидом лития в качестве сопромотора увеличивает скорость реакции по сравнению с молярным отношением 1 : 1, но при этом увеличивается выход побочного продукта. Соответствующее увеличение выхода побочного продукта при отношении Ru/Rh, равном 10 : 1, с йодидом N,N-диметилимидазолия меньше, чем с йодидом лития в качестве сопромотора.

Результаты, полученные в описанных выше экспериментах и примерах реакций карбонилирования в безводных условиях, представлены в виде графическом виде на фиг 5 и 6, иллюстрирующих влияние рутения на скорость процесса карбонилирования в безводных условиях с использованием родиевого катализатора и с йодидом лития и йодидом N,N-диметилимидазолия в качестве сопромоторов соответственно.

Результаты, показанные до 9,5% концентрации водорода, были получены при подаче в автоклав водорода при давлении 2бар и чистого монооксида углерода из балластной емкости, причем производили оценку концентрации водорода. В других случаях подаваемым газом была смесь водорода и монооксида углерода.

На фиг 5 и 6 видно, что по сравнению с использованием только родия рутений промотирует скорость реакции безводного карбонилирования при использовании в качестве сопромоторов как йодида лития, так и йодида N,N-

диметилимидазолия при различных концентрациях водорода. Полученные результаты показывают также, что при использовании рутениевого промотора скорость реакции поддерживается на постоянном уровне при снижении концентрации водорода, что позволяет осуществлять процесс при более низком парциальном давлении водорода, и, следовательно, при этом образуется меньшее количество побочных продуктов. Этот эффект оказывается более значительным при использовании в качестве сопромотора йодида лития, чем при использовании йодида N,N-диметилимидазолия.

Испытания на стабильность

Для приготовления растворов для проведения описанных ниже испытаний на стабильность использовали автоклав Hastelloy B2 (товарный знак) емкостью 150мл, оборудованный мешалкой Magnedrive (товарный знак), и жидкостным инжектирующим устройством.

Для каждого испытания на стабильность в автоклав загружали родиевый катализатор, рутениевый или осмиевый промотор и жидкие компоненты жидкой реакционной смеси, включая метилацетат.

Автоклав дважды продували азотом и один раз монооксидом углерода, а затем нагревали до 185°C при перемешивании (1000об/мин) при избыточном давлении монооксида углерода 3бар. После того, как система достигла температуры 185°C, в автоклав вводили монооксид углерода и в последующем избыточное давление с помощью монооксида углерода поддерживали на уровне 27бар в течение 30мин.

Затем автоклав отключали от емкости с газом и охлаждали до комнатной температуры. Из автоклава осторожно удаляли газы и выгружали жидкую реакционную смесь. После этого к жидкой реакционной смеси добавляли метилацетат.

Затем жидкую реакционную смесь анализировали методом газовой хроматографии и к смеси добавляли метилиодид для доведения его концентрации до 2масс %. После этого небольшое количество смеси (25мл) помещали в стеклянный сосуд высокого давления и нагревали до 130°C под избыточным давлением азота 2бар. Затем из стеклянного сосуда брали пробу этого нагретого раствора, центрифугировали и определяли содержание родия методом атомной абсорбционной спектрографии. Оставшийся раствор выдерживали при 130°C в течение 23 часов, после чего брали другую пробу и определяли содержание родия.

Эксперимент ВВ

Основной эксперимент проводили с автоклавом, в который загружали воду (611ммоль), метилиодид (14ммоль), уксусную кислоту (1396ммоль) и димер хлорида карбонилродия (0,296ммоль). После выгрузки из автоклава к жидкой реакционной смеси добавляли метилацетат (11ммоль) и метилиодид (10ммоль).

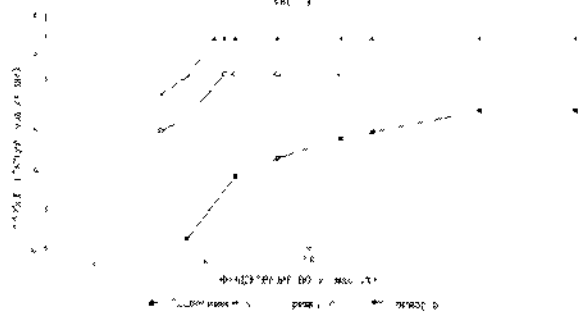
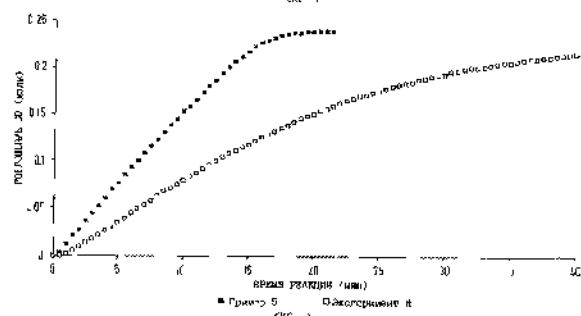
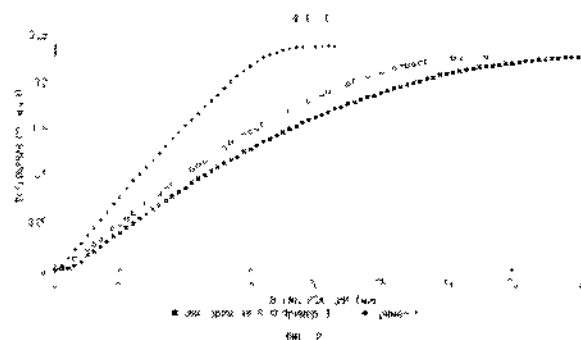
Обнаруженная начальная концентрация родия в растворе составляла 625част /млн. После выдержки при 130°C в течение 23 часов концентрация родия в растворе снизилась до 58част /млн. Это соответствует тому, что 90,7% родия выпало из смеси в осадок.

Этот пример не соответствует настоящему изобретению, поскольку в жидкой реакционной смеси не присутствовал ни рутениевый, ни осмиевый промотор

Пример 33

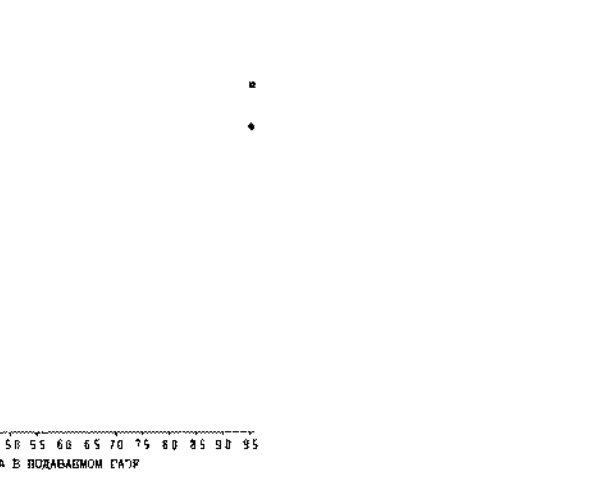
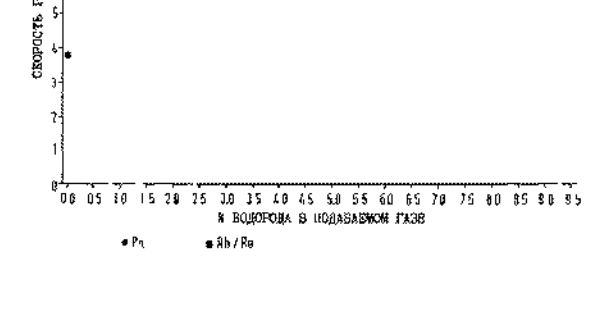
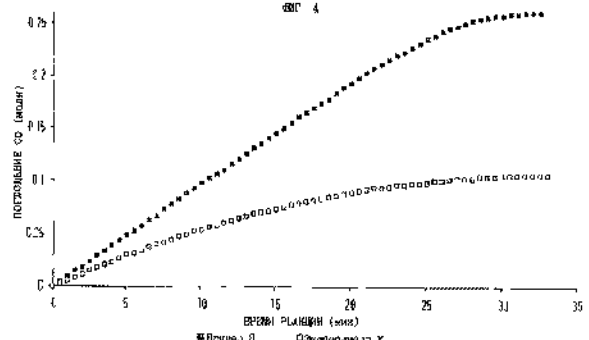
Повторяли эксперимент ВВ, за исключением того, что в автоклав также загружали 20 молярных эквивалентов гидрата трихлорида рутения на эквивалент димера хлорида карбонилродия

Обнаруженная начальная концентрация родия



в жидкой смеси была равной 608 част./млн, а через 23 часа она уменьшилась до 270 част./млн. Это соответствует тому, что 55,6% родия выпало из раствора в осадок

Этот пример соответствует настоящему изобретению, т.к. показывает, что добавление рутения повышает устойчивость родия при низких парциальных давлениях монооксида углерода, например, на стадии выделения получаемого в процессе продукта



ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71