



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40617 (13) C2

(51) 7 C07C51/12, C07C51/10,
C07C67/36, C07C67/37МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ АБО ВІДПОВІДНИХ СКЛАДНИХ ЕФІРІВ У ПРИСУТНОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НА ОСНОВІ РОДІЮ ТА ІРИДІЮ

(21) 94005152

(22) 30.03.1994

(24) 15.08.2001

(31) 9303733

(32) 31.03.1993

(33) FR

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Крамп Сьюзен Марі, GB, Ламбер Клод, FR, Літл Джіліан Мері, GB, Моріс Джон, GB, Деніс Філіппа, FR

(73) ПАРДІС АСЕТІК, FR

(56) GB-A-2242012.

(57) 1. Способ получения карбоновых кислот, содержащих (n+1) атомов углерода или соответствующих сложных эфиров путем введения во взаимодействие окиси углерода с, по меньшей мере, одним реагентом, который выбирают из соединений группы: (1) R(OH)_m, (2) RX, (3) ROR' или (4) ROCOR', где каждый из R и R', идентичных или различных, представляет углеводородный радикал C₁-C₁₀, R представляет n атомов углерода; X представляет хлор, бром или йод, а m = 1 или 2, **отличающийся** тем, что реакцию проводят в присутствии каталитической системы, содержащей, по меньшей мере, родиевый компонент, по меньшей мере, иридиевый компонент или, по меньшей мере, компонент, содержащий эти два металла, и, по меньшей мере, галогенированный промотор.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что используют каталитическую систему, в которой атомное отношение родия к иридию составляет 0,01-0,99.

3. Способ по п.1 или 2, **отличающийся** тем, что используют реакционную смесь, в которой общая концентрация родия и иридия составляет 0,1-100 ммоль/л, предпочтительно 1-10 ммоль/л.

4. Способ по любому из пп.1-3, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют в присутствии воды.

5. Способ по любому из пп. 1-4, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют при содержании воды в пределах массовой доли от исключенного 0% до 14% относительно общей массы реакци-

онной смеси, предпочтительно от исключенного 0% до 10%.

6. Способ по любому из пп. 1-5, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют в присутствии галогенированного промотора, содержащего водород или C₁-C₁₀ алкил, C₁-C₁₀ ацил или C₆-C₁₀ арил, предпочтительно радикал, соответствующий радикалу указанного выше реагента.

7. Способ по любому из пп. 1-6, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют при содержании галогенированного промотора в пределах массовой доли от исключенного 0% до 20% относительно общей массы реакционной смеси, предпочтительно от исключенного 0% до 15%.

8. Способ по любому из пп. 1-7, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют при содержании реагента (1) R(OH)_m, (2) RX, (3) ROR' или (4) ROCOR', как указано в п.1, в пределах массовой доли от исключенного 0% до 40% по отношению к общей массе реакционной смеси, предпочтительно от исключенного 0% до 30%.

9. Способ по любому из пп. 1-8, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют в присутствии сложного эфира, соответствующего реакции присутствующей карбоновой кислоты с реагентом (1) R(OH)_m, (2) RX, (3) ROR' или (4) ROCOR' в виде спирта или в виде скрытого спирта.

10. Способ по любому из пп. 1-9, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют при содержании сложного эфира в пределах массовой доли от исключенного 0% до 40% относительно общей массы реакционной смеси, предпочтительно от исключенного 0% до 30%.

11. Способ по любому из пп. 1-10, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют в присутствии растворителя, в качестве которого используют образовавшуюся карбоновую кислоту или соответствующий сложный эфир.

12. Способ по любому из пп. 1-11, **отличающийся** тем, что реакцию осуществляют с метанолом в присутствии метилйодида, метилацетата и воды, а в качестве растворителя используют уксусную кислоту.

Настоящее изобретение относится к способу приготовления карбоновых кислот, содержащих $n+1$ атомов углерода, путем реагирования окиси углерода по меньшей мере с одним карбонилируемым соединением, содержащим n атомов углерода, в присутствии гомогенного катализатора на основе родия и иридия.

Получение карбоновых кислот и, в частности, уксусной кислоты путем реагирования спирта, например метанола, с окисью углерода является хорошо известным способом, который используется в промышленности и описан во многих статьях и патентах на изобретение, например в патентах США № 3769329 и 3813428. В способах, описанных в указанных ссылках, используется каталитическая система на основе родия и галогенированного соединения.

Такие способы обычно осуществляются в установках, содержащих реакционную зону, которая включает в себя реактор под давлением, зону отделения образовавшейся кислоты от остальной реакционной смеси, причем отделение осуществляется путем частичного выпаривания указанной смеси. Выпаренная часть, содержащая в основном кислоту, направляется затем в зону очистки, которая состоит из нескольких дистилляционных колонн; другая часть, содержащая в основном каталитическую систему, остается в жидком состоянии и возвращается в цикл реактора.

Несмотря на признанные результаты, полученные при помощи этих способов приготовления, им присущи существенные недостатки, влияющие на проведение реакции. Они обусловлены в основном свойствами используемого катализатора и, в частности, свойствами металлического элемента каталитической системы. Как указывалось выше, родий является металлом, который используется в реакции карбонилирования метанола в промышленном масштабе. При реакциях в жидкой фазе этот металл обычно используется в виде растворимого комплекса родия, лигандами которого являются окись углерода и иод.

Однако в настоящее время признают, что такие катализаторы чрезвычайно чувствительны к изменениям состава реакционной среды, например, в частности, к содержанию воды или также к парциальному давлению окиси углерода. Уменьшение одного или двух из этих компонентов в реакционной смеси может стать причиной потери родия в виде нерастворимого и неактивного осадка, что может повлечь впоследствии уменьшение выхода реакции.

Что касается недостаточности окиси углерода, то критическая зона способа находится в зоне отделения, в которой реакционная смесь подвергается частичному выпариванию под воздействием расширения.

В таком случае парциальное давление CO существенно уменьшается, вызывая необратимые потери ценного металла.

Для компенсации недостаточности окиси углерода предлагались многие растворы. Очевидным решением проблемы является добавление дополнительного количества родия, но такое средство решения является экономически невыгодным.

Предлагались другие более удовлетворительные средства, например, увеличение содержания воды или добавление в реакционную среду стабилизирующих элементов. Заявке на европейский патент № 55618 описывается, в частности, использование таких компонентов. Эти последние могут быть выбраны из таких органических соединений, как N,N,N,N' -тетраметил-о-фенилендиамин, двузамещенные фосфины, например бис/дифенилфосфино/метан, бис/ди- p -толилфосфино/метан, поликислоты, например лимонная кислота, янтарная кислота, или также из неорганических соединений на основе германия, сурьмы, олова или щелочных металлов в виде галогенидов, ацетатов или также окисей.

Что касается содержания воды в среде, то оно оказывает влияние на работу установки в целом, а не только на зоны, в которых присутствует катализатор.

Фактически, вода оказывает признанное благоприятное воздействие на устойчивость родия, но она также воздействует на скорость карбонилирования, а следовательно, на продуктивность установки. Вот почему в первых разработанных способах используются реакционные составы с очень большим содержанием воды, обычно порядка 14-20% по отношению к общей массе смеси. Однако наличие таких содержаний воды в зоне отделения и очистки образовавшейся кислоты имеет стесняющий характер в том смысле, что вода представляет собой большое количество энергии, потребленной для обеспечения достаточной дегидратации кислоты.

Следовательно, если принимать во внимание только фактор, связанный с содержанием воды, то можно увидеть два противоречия: первое заключается в необходимости сохранять катализатор в растворимом виде в среде с целью получения хорошего выхода реакции и, следовательно, увеличивать количество воды, в то время как второе противоречие относится к необходимости уменьшать количество воды, с тем чтобы свести к минимуму издержки при последующем отделении образовавшейся кислоты от присутствующей воды.

Появились новые способы, в которых предлагается компромиссное решение указанных противоречий.

Так, в заявке на европейский патент № 161874 описывается способ карбонилирования метанола в уксусной кислоте, при котором используется обычная каталитическая система; причем новизна этого способа заключается в поддержании во время карбонилирования четко установленных пропорций для точно определенных компонентов реакционной смеси. Способ осуществляется при наличии содержания воды ниже 14%, которое может быть уменьшено до такого низкого значения, как 1%, и требует, кроме того, использования значительных количеств, вплоть до 20%, растворимой соли иодистоводородной кислоты, которая стабилизирует родий, предпочтительно, такой солью является иодистый литий.

Целью настоящего изобретения является способ приготовления в жидкой фазе карбоновых кислот, при котором используется каталитическая система на основе родия и иридия; причем пред-

лагаемый способ позволяет действовать в широких пределах содержания воды в реакционной смеси без, как было установлено, потери ценных металлов в результате выпадения в осадок при низком содержании воды. Кроме того, предлагаемый способ позволяет достичь такой производительности, которая сравнима с производительностью известных способов.

К тому же, и это является совершенно неожиданным преимуществом, указанные выше результаты могут быть получены без необходимости использования значительных количеств добавок, которые стабилизируют катализатор. Также было установлено, что предлагаемый способ можно использовать эффективно без применения таких компонентов.

Следовательно, предлагаемый способ относится к получению карбоновых кислот, содержащих $n+1$ атомов углерода, или соответствующих сложных эфиров путем введения в контакт в реакционной смеси окиси углерода по меньшей мере с одним реагентом, выбранным из соединений, которые имеют следующие формулы:

- /1/ R/OH_m ;
- /2/ RX ;
- /3/ ROR' ;
- /4/ $ROCOR'$,

в которых каждый из R и R' , идентичных или различных, представляют собой углеводородный радикал в C_1 - C_{10} , представляет n атомов углерода, X представляет хлор, бром или йод, а $m=1$ или 2 , причем реакция протекает в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере родиевый компонент, по меньшей мере иридиевый компонент или по меньшей мере компонент, который содержит в себе эти два металла, и по меньшей мере один галогенированный промотор.

Как указывалось выше, настоящее изобретение осуществляется при помощи каталитической системы на основе двух металлов: родия и иридия.

Совместное применение этих двух элементов обеспечивает два преимущества по сравнению со способом, при осуществлении которого используется только один металл.

Фактически, было установлено, что одновременное использование родия и иридия в качестве металлических компонентов каталитической системы позволяет увеличить совершенно неожиданным образом скорость карбонилирования. Говоря другими словами, предлагаемый способ позволяет добиться скорости карбонилирования, выраженной в моль, которая по меньшей мере равна скорости, полученной при тех же условиях при помощи каталитической системы, содержащей только один металл, причем общее количество моль в металлах, которые используются при осуществлении предлагаемого способа, меньше.

Кроме увеличения производительности достижение сравнимых скоростей, при использовании меньшего количества моль в катализаторе, является дополнительным преимуществом, которое имеет экономический характер: возможность уменьшить издержки на катализатор.

С другой стороны, предлагаемый способ позволяет эффективно осуществлять реакцию карбонилирования при содержаниях воды в среде,

которые ниже содержаниях воды, используемых при осуществлении известных способов, без необходимости добавлять в указанную среду существенных количеств стабилизаторов катализатора, необходимых при осуществлении известных способов. Как указывалось выше, предлагаемый способ может быть осуществлен даже при отсутствии таких компонентов.

Другие преимущества предлагаемого способа будут более ясны из приведенного ниже полного описания.

В соответствии с изобретением реакция протекает в жидкой фазе, следовательно каталитическая система используется в виде растворимого в реакционной среде компонента.

Пригодная для осуществления изобретения каталитическая система содержит по меньшей мере один родиевый компонент, по меньшей мере один иридиевый компонент и по меньшей мере один галогенированный промотор.

Соединения на основе родия и иридия, которые обычно используются в реакциях карбонилирования, могут быть применены для осуществления предлагаемого способа.

Вообще, используемые соединения на основе родия и иридия выбираются из координационных комплексов этих металлов, растворимых в среде в условиях реакции. В частности, используются координационные комплексы, лигандами которых с одной стороны является окись углерода, а с другой стороны - галоген, например хлор, бром или, в частности, йод. Разумеется, что использование растворимых комплексов, которые содержат лиганды, отличные от указанных выше, например фосфор- или азоторганические лиганды, не выходит за пределы настоящего изобретения. Однако при осуществлении настоящего изобретения, что выгодно его отличает от других, нет необходимости в использовании комплексов родия и иридия этого типа.

Итак, в качестве примеров координационных комплексов, используемых в частности при осуществлении настоящего изобретения можно назвать комплексы типа $Ir_4/CO/_{12}$, $Ir/CO/_{2l_2}Q^+$, $Ir/CO/_{2Br_2}Q^+$, $Rh_4/CO/_{12}$, $Rh/CO/_{2l_2}Q^+$, $Rh/CO/_{2Br_2}Q^+$ или также комплексы на основе двух металлов, например $Rh_3Ir/CO/_{12}$, $Rh_2Ir_2/CO/_{12}$, в формулах которых Q может представлять собой, в частности, водород, группу NR_4 , PR_4 , причем R , выбираемый из группы, содержащей водород, представляет собой углеводородный радикал.

Для осуществления предлагаемого способа могут также использоваться соединения, выбранные из простых солей этих элементов, например, в частности, IrI_3 , $IrDr_3$, $IrCl_3$, $IrI_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, RhI_3 , $RhBr_3$, $RhCl_3$, $RhI_3 \cdot 4H_2O$, $RhBr_3 \cdot 4H_2O$, или также родий и иридий в металлическом состоянии.

Следует отметить, что указанный выше перечень соединений на основе родия и иридия не может считаться исчерпывающим, и в качестве дополнительных примеров соединений двух указанных металлов можно сослаться на патенты США № 3769329 и 3772380, сведения о которых включены в настоящее описание.

Содержание одного металла относительно другого может изменяться в широких пределах. Следовательно, атомное отношение родия и ири-

дия в каталитической системе находится в соответствии с изобретением в пределах 0,01-0,99.

В общем, полная концентрация металлов в реакционной среде находится в пределах 0,1-100 ммоль/л, предпочтительно в пределах 1-10 ммоль/л.

Кроме указанных выше компонентов на основе родия и иридия каталитическая система содержит в соответствии с изобретением галогенированный промотор. Этот последний может представлять собой отдельный галоген или галоген в сочетании с другими элементами, например с водородом, алкильным радикалом в C_1-C_{10} , ацильным радикалом в C_1-C_{10} или также с арильным радикалом в C_6-C_{10} .

Галоген, в общем, выбирается из группы, содержащей хлор, бром или иод, причем иод является предпочтительным.

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления изобретения используемый промотор содержит водород или алкильный радикал в C_1-C_{10} . В частности, используемый для осуществления изобретения промотор содержит галоген и алкильный радикал в C_1-C_{10} .

Преимущественно указанный выше радикал галогенированного промотора соответствует углеводородному радикалу реагента, карбонилированного во время предлагаемой реакции.

В качестве галогенированных соединений, которые могут использоваться в качестве промоторов, можно назвать иод, йодистоводородную кислоту, бромистоводородную кислоту, йодистый метил, бромистый метил, иодистый этил, 1,1-диодэтил, бромистый бензил, йодистый ацетил.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения галогенированный промотор вводится в реакционную смесь, частично или полностью, в виде предшественника. В подобном случае указанный предшественник в общем представляет собой соединение, которое может выделять в реакционную среду углеводородный радикал указанного выше галогенированного промотора под воздействием галогена или, в частности, галогеноводородной кислоты, причем эти последние соединения присутствуют в среде или вводятся для этой цели.

В качестве неограничивающих примеров обычных предшественников можно назвать соединения, которые выбираются из спиртов с формулой /I/ ROH, сложных эфиров с формулой /2/ ROR' или также из простых эфиров с формулой /3/ R'COOR, используемых отдельно или в смеси. В указанных выше формулах каждый из радикалов R и R', идентичных или разных, представляет собой насыщенный углеводородный радикал в C_1-C_{10} или ароматический в C_6-C_{10} , причем радикал R соответствует радикалу галогенированного промотора.

Следовательно, метанол, этанол, пропанол, бутанол, диметиловый эфир и метиловый эфир уксусной кислоты являются соответствующими предшественниками указанного галогенированного промотора.

Количество имеющегося в реакционной смеси галогенированного промотора находится в пределах между исключенным 0% и 20% по отношению к общей массе указанной смеси. Предпоч-

тительно содержание галогенированного промотора находится в пределах между исключенным 0% и 15%.

Следует отметить, что если указанный выше промотор вводится, частично или полностью, в виде предшественника, то количество предшественника или смеси промотора и предшественника должно быть таким, чтобы можно было получить количество, эквивалентное указанному выше.

В соответствии с настоящим изобретением приготовление карбоновых кислот или соответствующих сложных эфиров осуществляется при наличии по меньшей мере одного реагента, содержащего по меньшей мере один атом углерода по отношению к конечному продукту кислоты или сложного эфира. Этот реагент выбирается из следующих соединений, взятых отдельно или в смеси:

/1/ R/OH/_m;

/2/ RX;

/3/ ROR' ;

/4/ ROCOR'.

В указанных формулах каждый из R и R', идентичных или различных, представляет собой углеводородный радикал в C_1-C_{10} ; R представляет собой n атомов углерода; X представляет собой хлор, бром или иод, а m=1 или 2.

Итак, в соответствии с изобретением реакция карбонилирования может осуществляться, в частности, в присутствии метанола, этанола, пропанола, этиленгликоля, 1,4-бутандиола, иодистого метила, бромистого метила, йодистого этила, 1,1-диодэтила, окиси этилена, метилового эфира уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты, иодистого ацетила.

В соответствии с предпочтительным вариантом изобретения используемый при осуществлении способа реагент выбирается из моногидроксильрованных спиртов и галогенидов алкила.

Содержание реагента в реакционной смеси находится в пределах между исключенным 0% и 40% по отношению к общей массе среды. Предпочтительно указанное содержание реагента находится в пределах между исключенным 0% и 30%.

Другим реагентом, необходимым для получения карбоновой кислоты, является окись углерода. Она может использоваться в чистом виде или быть растворенной в таких газах, как водород, метан, двуокись углерода или в любом другом газе, например в азоте.

В соответствии с одним конкретным вариантом изобретения при его осуществлении используют окись углерода, чистота которой составляет по меньшей мере 99%.

Парциальное давление окиси углерода обычно изменяется в пределах 10-50 бар (1 бар = 100 кПа), предпочтительно в пределах 10-20 бар.

Кроме того, в соответствии с изобретением реакция карбонилирования протекает в присутствии воды. Как указывалось раньше, предлагаемый способ обеспечивает хорошую продуктивность при незначительном содержании воды без потери каталитического металла в результате выпадения в осадок.

Следовательно, предлагаемый изобретением способ может осуществляться в широких

пределах концентрации воды в реакционной среде от исключенного 0% до 14% относительно общей массы указанной среды. В частности содержание воды в реакционной среде находится в пределах между исключенным 0% и 10%.

Одно из существенных преимуществ настоящего изобретения, как указывалось раньше, заключается в том, что реакцию карбонилирования можно осуществлять если не при полном отсутствии растворимых солей иодистоводородной кислоты, то по меньшей мере только при незначительных количествах.

Следовательно, содержание растворимых солей иодистоводородной кислоты в реакционной среде находится в пределах массовой доли 0-5% по отношению к общей массе указанной смеси. Следует напомнить, что растворимые соли выбираются из известных органических или неорганических соединений и, в частности, из йодистых соединений щелочных или щелочноземельных металлов. Предпочтительно их содержание находится в пределах 0-2%.

Кроме указанных раньше соединений и реагентов для осуществления реакции карбонилирования в соответствии с изобретением требуется присутствие сложных эфиров.

Преимущественно используемый сложный эфир соответствует реакции полученной кислоты со спиртом, который присутствует в среде как таковой, если он используется в качестве реагента, или в скрытом виде, если используемый реагент является галогенидом, простым или сложным эфиром.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения содержание сложного эфира находится в пределах массовой доли, равной исключенной 0-40% относительно массы реакционной смеси. В частности, это содержание колеблется между исключенным 0% и 30%.

И наконец, реакция карбонилирования осуществляется в присутствии растворителя. Используемым для осуществления предлагаемого способа растворителем является преимущественно карбоновая кислота или образовавшийся сложный эфир. Совершенно ясно, что могут использоваться и другие растворители, например, в частности, соединения, инертные по отношению к реакционной смеси и точка кипения которых выше точки кипения образовавшейся кислоты, например бензол.

Обычно реакция карбонилирования протекает при температуре в пределах 150-250°C.

Общее давление обычно составляет 5-200 бар и предпочтительно 5-100 бар.

Совершенно очевидно, что предлагаемый способ может осуществляться как дискретно, так и непрерывно.

В случае непрерывного осуществления способа содержание различных элементов в реакционной смеси, соответствующее условиям стабильного протекания процесса, находится в пределах концентраций, указанных выше, и поддерживается на этом уровне в течение всей реакции.

В начале реакции в соответствующий реактор, оснащенный средствами перемешивания, способными обеспечить обмен между газовой и жидкой фазами, вводятся различные компоненты.

Следует отметить, что если реактор содержит преимущественно механические средства перемешивания реакционной смеси, то не исключается работа без таких средств, причем гомогенизация смеси осуществляется путем введения в реактор окиси углерода.

Компоненты для реакционной среды вводятся без предпочтительной очередности в присущем им виде и /или/ в виде одного или нескольких предшественников.

Следует отметить, что предлагаемый способ может применяться в промышленных масштабах на существующих установках, в которых используется катализатор на основе родия.

Предлагаемый способ применим для приготовления любых разновидностей карбоновых кислот или соответствующих сложных эфиров, содержащих по меньшей мере два атома углерода. Следовательно, указанный способ может использоваться для приготовления пропионовой кислоты из этанола, янтарной кислоты из окиси этилена, адипиновой кислоты из 1,4-бутандиола.

Тем не менее, этот способ особенно применим для получения уксусной кислоты или метилового эфира уксусной кислоты, в частности, из метанола в присутствии метилового эфира уксусной кислоты, воды и йодистого метила в качестве галогенированного промотора.

Ниже приводятся конкретные примеры, которые ни в коей мере не являются ограничивающими.

Пример 1.

Целью этого примера является иллюстрация синергизма, проявляющегося во время использования родия и иридия по отношению к использованию катализаторов на основе одного или другого из металлов.

Применяется следующий рабочий режим:

В стеклянную колбу последовательно вводят:

- 16,5 г уксусной кислоты;
- 2,3 г йодистого метила;
- 0,5 г метилового эфира уксусной кислоты;
- 1,3 г метанола;
- 1,9 г воды.

Катализатор вводится перед введением указанных выше компонентов в виде раствора йодистого родия и /или/ хлористого иридия в уксусной кислоте. Итак, используемые растворы родия и иридия содержат соответственно 1,5% и 1,75% металла в уксусной кислоте.

С другой стороны, количество родия и /или/ иридия регулируется таким образом, чтобы общая концентрация металлов составляла 4 ммоль/л.

Как только завершится загрузка компонентов, колбу устанавливают в автоклав, который, в свою очередь, помещается в печь с подвижным подом, оснащенную подводом СО под давлением.

В автоклаве, исходное давление в котором составляет 5 бар, температура доводится до 185°C, а общее давление - до 30 бар.

Автоклав охлаждается, когда в реакционной среде остается приблизительно 2% метилового эфира уксусной кислоты.

В приведенной ниже таблице представлены полученные результаты:

Таблица 1

Опыт	Соотношение Rh/Ir(€/%)	V _{CARB} (моль/ч·л)
A	100/0	6
B	75/25	7,5
C	50/50	6
D	25/75	6
E	0/100	4

V_{CARB} - скорость карбонилирования.

Указанные процентные содержания выражаются в моль.

В таблице хорошо видно, что скорость карбонилирования метанола в присутствии двух одновременно используемых металлов всегда выше скорости карбонилирования, полученной при использовании только одного металла, в условиях, при которых содержание воды составляет массовую долю, равную приблизительно 10% от общей массы реакционной смеси, а содержание йодистого метила составляет массовую долю, равную приблизительно 9%.

Пример 2.

Целью этого примера является иллюстрация синергизма, проявляющегося во время использования катализаторов на основе одного или другого из металлов в условиях, отличных от условий, описанных в примере 1.

В стеклянную колбу последовательно вводят:

- 19,6 г уксусной кислоты;
- 1,15 г йодистого метила;
- 0,5 г метилового эфира уксусной кислоты;
- 1,3 г метанола;
- 0,5 г воды.

Катализатор вводится перед введением указанных компонентов в виде раствора каждого из рассматриваемых металлов в уксусной кислоте.

Используемые растворы родия и иридия являются такими же, как и соответствующие растворы в примере 1. Кроме того, количество родия и /или/ иридия регулируется таким образом, чтобы общая концентрация металлов составляла 4 ммоль/л.

Опыты осуществляли в соответствии с методом, описанным в примере 1. В приведенной ниже таблице представлены полученные результаты.

Таблица 2

Опыт	Соотношение Rh/Ir(€/%)	V _{CARB} (моль/ч·л)
A	100/0	2,2
B	75/25	3,5
C	50/50	3,5
D	25/75	3,6
E	0/100	3

Полученные скорости карбонилирования по-прежнему свидетельствуют о синергетическом эффекте двух металлов, используемых одновременно во время реакции в условиях, при которых содержание воды составляет массовую долю, равную приблизительно 5% /по отношению к общей массе смеси/, а содержание йодистого метила составляет массовую долю, равную приблизительно 5%.

Пример 3.

Следующие опыты были проведены в непрерывном режиме в автоклаве, оснащенном средствами введения реагентов, необходимых для протекания реакции. Реакционный раствор содержал в среднем 5,5 ммоль/л родия и иридия.

Время выдержки в реакторе составляет приблизительно 10 минут.

На выходе из автоклава смесь дегазируется и охлаждается.

Состав реакционной смеси анализируется при помощи хроматографии в газовой фазе.

Общее давление в автоклаве составляет 30 бар, а температура поддерживается на уровне 190°C.

Опыты проводят таким образом, чтобы состав реакционной смеси соответствовал указанному в таблице 3.

Скорость карбонилирования получают путем измерения расхода потребления CO с учетом, кроме того, количества CO, принимающего участие в образовании двуокиси кислорода.

Таблица 3

Опыт	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CO ₂ CH ₃	CH ₃ I	CH ₃ CO ₂ H	Rh/Ir	V _{CARB}
A	4,6	0,12	8,7	15	70	44/55	11,1
B	5,6	0,3	13	14,6	65	44/55	12,8
C	6,6	0,5	16,3	12,4	63	44/55	13,7

В этой таблице содержание различных компонентов смеси выражено в массовой доле относительно общей массы смеси, а скорость карбо-

нирования выражена в моль/ч · л образовавшейся уксусной кислоты.

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03