



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89475 (13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

B01J 23/46

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) а200601526  
(22) 23.06.2004  
(24) 10.02.2010  
(86) PCT/GB2004/002686, 23.06.2004  
(31) 0316756.6  
(32) 17.07.2003  
(33) GB  
(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.  
(72) ХЕЙНЗ ЕНТОНІ, GB, ЛОУ ДЕВІД ДЖОН, GB, МІЛЛЕР ЕНДРЮ, GB, МОРРИС ДЖОРДЖ ЕРНЕСТ, GB, ПЕЙНІ МАРК ДЖОН, GB, САНЛІ ДЖОН ГЛЕНН, GB  
(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB  
(56) EP 0849250 A, 24.06.1998  
EP 0643034 A, 15.03.1995  
EP 0752406 A, 08.01.1997  
EP 1099680 A, 16.05.2001  
EP 1099681 A, 16.05.2001  
US 5281751 A, 25.01.1994  
GB 1276326 A, 01.06.1972  
US 5625094 A, 29.04.1997  
(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти шляхом реакції монооксиду вуглецю з метанолом і/або його реакційноздатною похідною у рідкій реакційній композиції, яка включає метилацетат, воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту та каталітичну систему, яка містить іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор і принаймні один промотор - негалогеноводневу кислоту.  
2. Спосіб за п.1, де негалогеноводневу кислоту вибирають із оксикислоти, суперкислоти, гетерополікислоти та їх сумішей.  
3. Спосіб за п.2, де негалогеноводнева кислота являє собою оксикислоту.  
4. Спосіб за п.3, де оксикислота являє собою оксикислоту на основі елементів груп 13-17 Періодичної таблиці.  
5. Спосіб за п.3 або п.4, де оксикислоту вибирають із  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_3PO_4$  та їх сумішей.  
6. Спосіб за будь-яким з пп.3-5, де мольне співвідношення аніона оксикислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від більше 0 до 0,4):1.  
7. Спосіб за п.5, де мольне співвідношення аніона оксикислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від

2

більше 0 до 0,35):1, наприклад в інтервалі (0,05-0,3):1.  
8. Спосіб за п.2, де негалогеноводнева кислота являє собою суперкислоту.  
9. Спосіб за п.8, де суперкислота містить некоординуючий аніон відносно до іридію.  
10. Спосіб за п.8 або п.9, де суперкислота являє собою суперкислоту, що містить аніон, вибраний з  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $CBH_6Br_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FSO_3^-$  і їх сумішей.  
11. Спосіб за будь-яким з пп.8-10, де суперкислоту вибирають із  $HBF_4$ ,  $HPF_6$ ,  $(CF_3SO_2)_2NH$ ,  $HCBH_6Br_6$  та їх сумішей.  
12. Спосіб за будь-яким з пп.8-11, де мольне співвідношення аніона суперкислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від більше 0 до 2,5):1.  
13. Спосіб за п.12, де молярне співвідношення аніона суперкислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від більше 0 до 1):1, наприклад в інтервалі (0,05-0,5):1.  
14. Спосіб за п.2, де негалогеноводнева кислота являє собою гетерополікислоту.  
15. Спосіб за п.14, де гетерополікислота включає молібден і/або вольфрам як периферичні атоми.  
16. Спосіб за п.15, де гетерополікислоту вибирають із 12-вольфрамофосфорної кислоти, 12-молібденофосфорної кислоти, 12-вольфрамокремнієвої кислоти, 12-молібденокремнієвої кислоти та їх сумішей.  
17. Спосіб за будь-яким з пп.14-16, де мольне співвідношення аніона гетерополікислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від більше 0 до 5):1.  
18. Спосіб за п.17, де молярне співвідношення аніона гетерополікислоти до іридію знаходиться в інтервалі (від більше 1 до 4):1, наприклад (1,5-3,5):1.  
19. Спосіб за будь-яким з пп.1-18, в якому каталітична система додатково містить принаймні один з наступних елементів: рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій.  
20. Спосіб за п.19, в якому каталітична система містить принаймні один з наступних елементів: рутеній, осмій, реній та індій.  
21. Спосіб за будь-яким з пп.1-20, де концентрація метилацетату в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі 1-70мас.%.

(13) C2

(11) 89475

(19) UA

22. Спосіб за п.21, де концентрація метилацетату знаходиться в інтервалі 2-50мас.%, наприклад 3-35мас.%.

23. Спосіб за будь-яким з пп.1-22, де концентрація води в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі 1-15мас.%.

24. Спосіб за п.23, де концентрація води знаходиться в інтервалі 1-10мас.%, наприклад 1-6,5мас.%.

25. Спосіб за будь-яким з пп.1-24, де спосіб проводиться як безперервний процес.

Даний винахід стосується способу одержання оцтової кислоти, і конкретно способу одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання в присутності іридієвого каталізатора та метилйодидного співкаталізатора.

Одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора відомо і описано, наприклад, у патентних заявках EP-A-0643034 та EP-A-0752406.

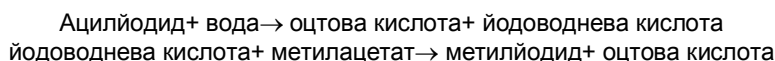
В EP-A-0643034 описаний спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу або його реакційноздатної похідної, спосіб включає контактування метанолу або його реакційноздатної похідної з монооксидом вуглецю в рідкій реакційній композиції в реакторі карбонілювання, який відрізняється тим, що рідка композиція включає (а) оцтову кислоту, (б) іридієвий каталізатор, (в) метилйодид, (г) принаймні обмежену кількість води, (д) метилацетат та (е) як промотор принаймні один метал, вибраний з рутенію та осмію.

В EP-A-0752406 описаний спосіб одержання оцтової кислоти, який включає (1) безперервну подачу метанолу і/або його реакційноздатної похідної, і монооксиду вуглецю в реактор карбонілю-

вання, який містить рідку реакційну композицію, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, обмежену концентрацію води, оцтову кислоту, метилацетат і принаймні один промотор; (2) контактування метанолу і/або його реакційноздатної похідної з монооксидом вуглецю в рідкій реакційній композиції з одержанням оцтової кислоти; (3) виділення оцтової кислоти з рідкої реакційної композиції, який відрізняється тим, що протягом реакції постійно підтримуються в рідкій реакційній композиції наступні параметри: (а) концентрація води не вище 6,5%мас, (б) концентрація метилацетату в інтервалі 1-35% мас. і (в) концентрація метилйодиду в інтервалі 4-20%мас.

Зараз несподівано було виявлено, що при використанні не галогеноводневої кислоти в способі карбонілювання, який каталізується іридієм, для одержання оцтової кислоти, можна досягти більш високих швидкостей карбонілювання.

При карбонілюванні метанолу (або його реакційноздатної похідної), яке каталізується іридієм, утворюється та споживається йодоводнева кислота за наступними реакційними механізмами:



Було встановлено, що якщо концентрація йодоводневої кислоти підвищується, швидкість карбонілювання знижується. Тому дивно, що концентрацію протонів ( $H^+$ ) у системі для карбонілювання можна збільшити без негативного впливу на швидкість карбонілювання.

Таким чином, відповідно до даного винаходу забезпечується каталітична система для одержання оцтової кислоти, причому каталітична система включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, необов'язково принаймні один з наступних елементів: рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій і принаймні один промотор - не галогеноводневу кислоту.

Даний винахід також забезпечує спосіб одержання оцтової кислоти шляхом реакції монооксиду вуглецю з метанолом і/або його реакційноздатною похідною у рідкій реакційній композиції, яка включає метилацетат, обмежену концентрацію води, оцтову кислоту та каталітичну систему, яка включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, необов'язково принаймні один з наступних елементів: рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій і принаймні один промотор - не галогеноводневу кислоту.

Даний винахід додатково забезпечує використання каталітичної системи для одержання оцтової кислоти, причому каталітична система включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, необов'язково принаймні один з наступних елементів: рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій і принаймні один промотор - не галогеноводневу кислоту.

Не галогеноводнева кислота для використання в способі за даним винаходом може придатним чином являти собою принаймні одну з оксо-кислот, суперкислот і гетерополікислот. Можна використовувати суміші не галогеноводневих кислот однакового або різного типу, такі як суміші принаймні двох різних оксо-кислот або принаймні двох різних суперкислот, або принаймні двох різних гетерополікислот, або суміш принаймні однієї оксо-кислоти і/або принаймні однієї суперкислоти і/або принаймні однієї гетерополікислоти. Особи, кваліфіковані в даній галузі техніки зрозуміють, що кислота може бути одночасно оксо-кислотного та суперкислотного типу.

Оксо-кислоти являють собою сполуки, які містять  $X-OH$  групи, типу  $H_nXO_m$ , де  $X$  являє собою неметал або метал, а  $n$  та  $m$  являють собою цілі числа. Прикладами звичайних оксо-кислот є  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  та  $HClO_4$ .

Придатні для використання в способі за даним винаходом оксо-кислоти включають оксо-кислоти елементів груп 13-17 Періодичної таблиці.

Придатні оксо-кислоти елементів групи 13 включають оксо-кислоти бору, наприклад  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Оксо-кислоти групи 14 включають кислоти на основі германію, наприклад  $\text{H}_4\text{Ge}_4\text{O}$ . Оксо-кислоти групи 15 включають оксо-кислоти на основі азоту, фосфору та арсену. Придатні азотовмісні оксо-кислоти включають  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HNO}_2$ . Приклади фосфоровмісних оксо-кислот включають  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  та  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Приклади оксо-кислот, що містять арсен, включають  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . Оксо-кислоти 16 групи включають оксо-кислоти сірки, наприклад  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , трифлюоридну кислоту, паратолуолсульфокислоту, селену, наприклад,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , і телуру, наприклад,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Оксо-кислоти елементів 17 групи можуть являти собою оксо-кислоти бром, йоду і хлору, наприклад,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{HClO}_2$  та  $\text{HClO}_4$ .

Кращими оксо-кислотами є  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  або їх суміші.

Кислотність можна вимірювати в дуже різних розчинниках. Звичайно кислотність речовини вимірюють у воді, при цьому концентрацію іона водню, що дає дана речовина, звичайно приводять в одиницях шкали pH. Розчини речовини, що мають pH нижче 7,0, є кислотними; розчини з більш високим pH є лужними. Однак спосіб вимірювання концентрації іонів водню та pH має значення тільки для розведених водних розчинів кислот. Так, широко використовуваний спосіб визначення кислотності в інших середовищах і при високих концентраціях - це функція кислотності за Гамметом  $H_0$ . Функцію кислотності  $H_0$  визначають як

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log[\text{BH}^+]/[\text{B}]$$

де  $[\text{B}]$  являє собою концентрацію слабкої основи (індикатор),

$[\text{H}^+]$  являє собою концентрацію спряженої зі слабкою основою кислоти,

$\text{p}K_{\text{BH}^+}$  являє собою рК індикатора у воді.

Величину  $H_0$  кислотної речовини вимірюють із використанням індикаторів, які є слабкими основами, наприклад, це о-нітроанілін або 2,4-динітроанілін. Слабка основа (частково) перетворюється в присутності кислотної речовини в спряжену з основою кислоту ( $\text{BH}^+$ ). Величину  $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$  звичайно вимірюють методом спектрофотометрії. Використовуючи відомі рК для основи у водному середовищі, можна потім розрахувати  $H_0$  для кислотної речовини.

Кислотні речовини, величини  $-H_0$  для яких становлять вище приблизно 12, називають суперкислотами. Суперкислоти більш ніж в  $10^6$  разів є більш сильними кислотами, ніж одномолярний водний розчин сильної кислоти. Кислоти, що мають  $-H_0$  більше ніж 12,1 (виміряні як чиста кислота), придатні для використання у способі за даним винаходом.

Суперкислоти для використання в способі за даним винаходом містять не координуючі аніони, під цим терміном розуміють, що ковалентна взаємодія між аніоном та іридієм дуже мала або відсутня.

Придатні для використання в способі за даним винаходом суперкислоти включають кислоти, які містять наступні аніони:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CBH}_6\text{Br}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{FSO}_3^-$  або їх суміші.

Конкретні приклади придатних суперкислот включають  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$  та  $\text{HCBH}_6\text{Br}_6$ .

Термін «гетерополікислота», що використовується у даному описі, а також при докладному описі винаходу, означає вільну кислоту та не включає пов'язані із цією кислотою солі металів на її основі. Аніон гетерополікислоти може включати від двох до вісімнадцяти зв'язаних з киснем багатовалентних атомів металів, які звичайно називають «периферичними» атомами. Ці периферичні атоми симетрично оточують один або більше центральних атомів. Периферичні атоми звичайно являють собою один або більше з наступних елементів: молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал та інші метали. Центральні атоми звичайно являють собою кремній або фосфор, але вони можуть включати будь-який з великої розмаїтості атомів груп 1-8 Періодичній таблиці елементів. Вони включають, наприклад, іони міді; двовалентні іони берилію, цинку, кобальту або нікелю; тривалентні іони бору, алюмінію, галію, заліза, церію, арсену, стибію, фосфору, вісмуту, хрому або родію; чотиривалентні іони кремнію, германію, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію і інші іони рідкісноземельних елементів; п'ятивалентні іони фосфору, арсену, ванадію, стибію; шестивалентні іони телуру; та семивалентні іони йоду. Такі гетерополікислоти також відомі як «поліоксоаніони», «поліоксометалати» або «кластери оксидів металів».

Гетерополікислоти звичайно мають високу молекулярну масу, наприклад, в інтервалі 700-8500, і включають димерні комплекси. Вони мають відносно високу розчинність у полярних розчинниках, таких як вода або інших кисневмісних розчинниках, особливо якщо вони є вільними кислотами. Придатним чином гетерополікислоти можуть містити молібден і/або вольфрам як периферичні атоми. Конкретні приклади гетерополікислот, які можна використовувати в способі за даним винаходом, включають наступні:

12-вольфрамофосфорна кислота- $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\times\text{H}_2\text{O}$

12-молібденофосфорна кислота- $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\times\text{H}_2\text{O}$

12-вольфрамокремнієва кислота- $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\times\text{H}_2\text{O}$

12-молібденокремнієва кислота- $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\times\text{H}_2\text{O}$

Не галогеноводневу кислоту для використання в способі за даним винаходом можна вводити безпосередньо в реактор, спільно або окремо від потоку сировини, який містить реагенти. Не галогеноводневу кислоту можна використовувати у вигляді водного розчину кислоти.

Кількість не галогеноводневої кислоти, яку варто використовувати в способі за даним винаходом, повинна бути достатньою для забезпечення промотуючого впливу на швидкість карбонілювання. Точна кількість залежить від конкретної не галогеноводневої кислоти, яка використовується, і зокрема від природи та концентрації аніона в кислоті. Не бажаючи обмежуватися конкретною теорією

єю, автори вважають, що певні аніони, такі як аніони оксо-кислот, можуть координуватися з металевим іридієм, і таким чином, якщо концентрація цих оксо-аніонів занадто висока, це може негативно позначатися на швидкості карбонілювання. Однак якщо аніон не здатний координуватися з металевим іридієм, можна застосовувати більш високі концентрації кислоти.

Відповідно, кількість суперкислоти, яку можна додати до рідкої реакційної композиції, є такою, що мольне співвідношення аніона до іридію знаходиться в інтервалі [більш ніж 0-2,5]: 1, краще в інтервалі [більш ніж 0-1]:1, конкретно, в інтервалі [0,05-0,5]: 1.

Звичайна кількість оксо-кислоти, яку можна додати до рідкої реакційної композиції, є такою, що мольне співвідношення аніона до іридію знаходиться в інтервалі [більш ніж 0-0,4]:1. Якщо аніон являє собою  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  або  $\text{PO}_4^{3-}$ , утворений із сірчаної, азотної або фосфорної кислоти, відповідно, мольне співвідношення аніона до іридію бажано знаходиться в інтервалі [більш ніж 0-0,4]:1, відповідно [більш ніж 0-0,35]:1, наприклад, в інтервалі [0,05-0,3]:1.

Відповідно, кількість гетерополікислоти, яку можна додати до рідкої реакційної композиції є такою, що мольне співвідношення аніона до іридію знаходиться в інтервалі [більш ніж 0-5]:1, бажано в інтервалі [більш ніж 1-4]:1, зокрема в інтервалі [1,5-3,5]:1.

Іридієвий каталізатор у рідкій реакційній композиції може включати будь-яку іридієвісну сполуку, яка розчинна в рідкій реакційній композиції. Іридієвий каталізатор можна додавати до рідкої реакційної композиції в будь-якій придатній формі, що розчиняється в рідкій реакційній композиції або здатна до перетворення в розчинну форму. Бажано іридій використовувати у вигляді сполуки, що не містить хлор, наприклад, ацетатів, які розчинні в одному або декількох компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, і тому може бути додана в реакцію у вигляді таких розчинів. Приклади придатних іридієвісних сполук, які можна додавати до рідкої реакційної композиції, включають  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , металевий іридій,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридію,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  і гексахлоріридієва кислота  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ , кращі комплекси іридію, які не містять хлор, наприклад, ацетати, оксалати та ацетоацетати.

Краще, якщо концентрація іридієвого каталізатора в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 100 до 6000 част./млн. за масою, перераховуючи на іридій.

Не обов'язково рідка реакційна композиція може також включати один або більше з наступних елементів: рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій, більш бажано рутеній та осмій. Рутеній, осмій, реній, цинк, <sup>1</sup>галій, вольфрам, ртуть та індій можна використовувати у вигляді будь-якої придатної металовмісної сполуки, яка розчинна в рідкій реакційній композиції. Руте-

ній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть та індій можна додавати в рідку реакційну композицію для реакції карбонілювання в будь-якій придатній формі, яка розчиняється в рідкій реакційній композиції або може перетворюватися в розчинну форму.

Приклади придатних рутенієвісних сполук, які можна використовувати, включають хлорид рутенію (III), тригідрат хлориду рутенію (III), хлорид рутенію (IV), бромід рутенію (III), металевий рутеній, оксиди рутенію, форміат рутенію (III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ , тетра(ацето)хлоррутеній (II, III), ацетат рутенію (III), пропіонат рутенію (III), бутират рутенію (III), пентакарбоніл рутенію, трирутенійдодекакарбоніл і змішані галогенкарбоніли рутенію, наприклад, димер дихлортрикарбонілрутенію (II), димер дибромтрикарбонілрутенію (II) і інші рутенієорганічні комплекси, наприклад, тетрахлорбіс(4-кумол)дирутеній (II), тетрахлорбіс(бензол)дирутеній(II), полімер дихлор(циклоокта-1,5-дієн)рутенію (II) і трис(ацетилацетонат)рутенію(III).

Приклади придатних осмієвісних сполук, які можна використовувати, включають гідрат і безводний хлорид осмію (III), металевий осмій, тетраоксид осмію, додекакарбоніл триосмію,  $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$ , пентахлор-μ-нітродіосмій і змішані галогенкарбоніли осмію, наприклад, димер трикарбонілдихлоросмію (II), та інші осмієорганічні комплекси.

Приклади придатних ренієвісних сполук, які можна використовувати, включають  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$  та  $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Приклади придатних кадмієвісних сполук, які можна використовувати, включають  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  та ацетилацетонат кадмію.

Приклади придатних ртутєвісних сполук, які можна використовувати, включають  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  та  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Приклади придатних цинковмісних сполук, які можна використовувати, включають  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  та ацетилацетонат цинку.

Приклади придатних галієвісних сполук, які можна використовувати, включають ацетилацетонат галію, ацетат галію,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  та  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ .

Приклади придатних індієвісних сполук, які можна використовувати, включають ацетилацетонат індію, ацетат індію,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{InI}$  та  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Приклади придатних вольфрамовмісних сполук, які можна використовувати, включають  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBf}_5$ ,  $\text{WI}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{12}$   $\text{W}(\text{CO})_3$  і будь-яку хлор-, бром- або йод-карбонільну сполуку вольфраму.

Якщо використовують рутеній, осмій, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть і/або індій, вони переважно присутні в ефективній кількості аж до межі їх розчинності в рідкій реакційній композиції і/або в будь-яких потоках рідини в процесі, які повертають у реактор карбонілювання зі стадії

виділення оцтової кислоти. Рутеній, осмії, реній, цинк, галій, вольфрам, кадмій, ртуть і/або індій відповідно присутні в рідкій реакційній композиції при молярному співвідношенні металу до іридію, що становить [1-15]:1, краще [2-10]:1, більш краще [4-10]:1. Придатна концентрація рутенію, осмію або ренію, цинку, галію, вольфраму, кадмію, ртуті і/або індію становить менше 8000 част./млн., наприклад, 400-7000 част./млн.

Багато, щоб іридіє-, а також кожна з рутеніє-, осміє-, реніє-, цинко-, галіє-, вольфрамо-, кадміє-, ртуте- та індієвмісних сполук не містила домішок, які забезпечують або генерують *in situ* (у момент реакції) іонні йодиди, які можуть сповільнювати реакцію, наприклад, солі лужних, лужноземельних або інших металів.

Вміст у рідкій реакційній композиції іонних забруднювачів, наприклад, таких як (а) метали, здатні до корозії, конкретно нікель, залізо та хром, і (б) фосфіни або азотовмісні сполуки або ліганди, які можуть утворювати четвертинну основу *in situ* (у момент реакції), варто звести до мінімуму, оскільки вони можуть негативно впливати на реакцію шляхом генерування  $\Gamma$  у рідкій реакційній композиції, що негативно впливає на швидкість реакції. Деякі забруднювачі - метали, здатні до корозії, наприклад, такі як молібден, як було встановлено, менш схильні до генерації  $\Gamma$ . Вміст схильних до корозії металів, які впливають на швидкість реакції, можна звести до мінімуму, використовуючи в конструкції придатні стійкі до корозії матеріали. Аналогічно, варто звести до мінімуму вміст забруднювачів, таких як йодиди лужного металу, наприклад, йодид літію. Вміст здатного до корозії металу та інших іонних домішок можна зменшити шляхом використання шару придатної іонообмінної смоли для обробки реакційної композиції або, краще, потоку каталізатора, що рециркулює. Такий спосіб описаний у патенті US 4 007 130. Багато вміст іонних забруднювачів підтримують на рівні нижче концентрації, при якій вони будуть генерувати в рідкій реакційній композиції 500 част./млн.  $\Gamma$ , бажано менше 250 част./млн.  $\Gamma$ .

В способі за даним винаходом концентрація метилйодидного співкаталізатора в рідкій реакційній композиції бажано знаходиться в інтервалі 5-116 мас.

У способі за даним винаходом придатні реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметиловий ефір і метилйодид. Суміш метанолу та реакційноздатної його похідної можна використовувати як реагенти в способі за даним винаходом. Для реагентів - простих і складних ефірів як співреагент потрібна вода. Переважно як реагенти використовують метанол і/або метилацетат. Принаймні деякі кількості метанолу і/або його реакційноздатної похідної будуть перетворюватися, і відповідно будуть присутніми у рідкій реакційній композиції у вигляді метилацетату, за реакцією з карбоною кислотою, що є продуктом або розчинником. Багато, щоб концентрація метилацетату в рідкій реакційній композиції знаходилася в інтервалі 1-70 мас, більш бажано 2-50 мас, найбільш бажано 3-35 мас.

Вода може утворюватися *in situ* (у момент реакції) у рідкій реакційній композиції, наприклад, за реакцією етерифікації між реагентом - метанолом і продуктом - оцтовою кислотою. Невеликі кількості води можуть також утворюватися при підруванні метанолу з утворенням метану та води. Вода може бути введена в реактор карбонілювання спільно або окремо від інших компонентів рідкої реакційної композиції. Воду можна відокремити від інших компонентів реакційної композиції, видалити з реактора, і її можна повертати в реактор у регульованих кількостях, щоб підтримувати необхідну концентрацію води в рідкій реакційній композиції. Концентрація води в рідкій реакційній композиції становить, відповідно, 1-15 мас, наприклад, 1-10 мас, переважно 1-6,5 мас.

Реагент - монооксид вуглецю може бути практично чистим або може містити інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, воду і  $C_2$ - $C_4$  парафінові вуглеводні. Вміст водню, який міститься у сирому монооксиді вуглецю та який генерується *in situ* (у момент реакції) за реакцією конверсії водяної пари, бажано підтримують на низькому рівні, оскільки його присутність може привести до утворення продуктів гідратування. Так, краще, якщо кількість водню в реагенті - монооксиді вуглецю становить менше 1% мольн., більш краще менше 0,5% мольн. і ще більш краще менше 0,3% мольн., і/або парціальний тиск водню в реакторі карбонілювання становить менше  $1 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>, більш краще  $5 \times 10^4$  Н/м<sup>2</sup> і ще більш краще  $3 \times 10^4$  Н/м<sup>2</sup>. Парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі знаходиться, відповідно, в інтервалі  $1 \times 10^5$  -  $7 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, переважно  $1 \times 10^5$  -  $3,5 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, більш переважно  $1 \times 10^5$  -  $1,5 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

Загальний тиск у реакції карбонілювання знаходиться, відповідно, в інтервалі  $1 \times 10^6$  -  $2 \times 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, переважно  $1,5 \times 10^6$  -  $1 \times 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, більш переважно  $1,5 \times 10^6$  -  $5 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

Температура реакції карбонілювання знаходиться, відповідно, в інтервалі 100-300°C, переважно в інтервалі 150-220°C.

Спосіб за даним винаходом можна здійснювати як періодичний або безперервний процес, але бажано здійснювати його як безперервний процес.

Продукт - оцтову кислоту можна виділити з рідкої реакційної композиції шляхом видалення пари і/або рідини з реактора карбонілювання, і виділення оцтової кислоти з видаленого матеріалу. Багато оцтову кислоту виділяють із рідкої реакційної композиції шляхом безперервного видалення рідкої реакційної композиції з реактора карбонілювання і виділення оцтової кислоти з видаленої рідкої реакційної композиції на одній або декількох стадіях однократної і/або фракційної перегонки, на яких оцтову кислоту відокремлюють від інших компонентів рідкої реакційної композиції, таких як іридієвий каталізатор, метилйодидний співкаталізатор, метилацетат, метанол, який не прореагував, вода і розчинник - оцтова кислота, які можна знову подавати в реактор, для того, щоб підтримувати їх концентрації в рідкій реакційній композиції. Щоб підтримувати стабільність іридієвого каталізатора на стадії виділення продукту - оцтової кислоти, вміст води в потоках у процесі, що містять іридіє-

вий каталізатор карбонілювання, призначений для повернення в реактор карбонілювання, варто підтримувати принаймні на рівні 0,5% мас.

Спосіб за даним винаходом можна здійснювати з використанням умов реакції карбонілювання, відомих у даній галузі техніки, наприклад, як описано в EP-A-0786447, EP-A-0643034, EP-A-0752406 та EP-A-0749948, зміст яких включений в даний опис як посилання.

Винахід буде тепер проілюстровано тільки з використанням прикладів і з посиланням на наступні приклади.

Загальна методика проведення реакції

Всі експерименти проводили в цирконієвому автоклаві об'ємом 300 см<sup>3</sup>, оснащеному мішалкою, пристроєм упорскування рідини, посудиною-стабілізатором і газовими живильними лініями. Розчин ацетату рутенію (якщо його використовують, 5,08% мас. металевого рутенію, 71,3% мас. оцтової кислоти і 17,8% мас. води), у водному розчині не галогеноводневої кислоти (якщо її використовують) і частину всієї кількості оцтової кислоти (10 г), зважували й поміщали в нижню частину автоклава. Верхню частину автоклава поміщали на нижню частину та запечатували, а потім перенесли зібраний пристрій в комірку камери. Електричний випромінюючий нагрівач і термopару поміщали на автоклавний пристрій перед тим, як приєднати лінії подачі газу та рідини, шланги водяного охолодження й розташовану зверху мішалку. Крани подачі газоподібної та рідкої сировини були відкриті, і визначали тиск пристроєм за допомогою азоту (32 Н/м<sup>2</sup>). Установку промивали азотом (1×20 Н/м<sup>2</sup> і цикл продувки), потім продували монооксидом вуглецю (3×5 бар відн. тиск і цикл продувки). Потім автоклав відкривали для продувки. Перед повторним запечатуванням автоклава через лійку заливали метиліодид (13,33 г), потім суміш води (приблизно 13,15 г), оцтової кислоти (приблизно 42,66 г) і метилацетату (приблизно 48,0 г). 6,3 г розчину ацетату іридію (5,25% мас. металевого іридію, 71,9% мас. оцтової кислоти та 18,0% мас. води) поміщали в пристрій введення каталізатора й змивали оцтовою кислотою, що залишилася (приблизно 8,7 г). Склади, що завантажували у реактор, регулювали так, щоб вміст води, метиліодиду, метилацетату та оцтової кислоти були ідентичними після кожного введення каталізатора для кожної реакції. Включали мішалку автоклава (1500 об./хв.), потім обпресовували монооксидом вуглецю (8 Н/м<sup>2</sup>). Потім пристрій нагрівали до температури реакції (190°C). Коли температура стабілізувалася, автоклав доводили до необхідного вихідного тиску, такого, як у пристрої упорскування каталізатора. Посудина - стабілізатор була завантажена монооксидом вуглецю перед упорскуванням розчину каталізатора, з надлишковим тиском монооксиду вуглецю, щоб довести тиск в автоклаві до 28 бар (відн.). Після упорскування тиск автоклава підтримували постійним на рівні 28 Н/м<sup>2</sup> шляхом подачі, якщо необхідно, монооксиду вуглецю з посудини-стабілізатора. Температуру в автоклаві підтримували постійною

шляхом регулювання потоку охолодної води. Швидкість реакції постійно відслідковували за падінням тиску монооксиду вуглецю в посудині - стабілізаторі, що спочатку мала надлишковий тиск приблизно Н/м<sup>2</sup>. По закінченні реакції посудину-стабілізатор від'єднували, нагрівач відключали і охолоджували автоклав до температури нижче 30°C. Коли температура знижувалася нижче 30°C, з верхньої частини автоклава можна було відібрати при бажанні газову пробу, перед тим як видалити автоклав з комірки камери та розвантажити. Рідкі компоненти аналізували з використанням відомих, визнаних методів газової хроматографії. Після визначення вмісту компонентів розраховували шляхом інтегрування піків компонентів відносно зовнішнього стандарту і виражали в частинах на мільйон (част./млн.) за масою. Основним компонентом реакційної суміші в кожному періодичному карбонілюванні була оцтова кислота.

Швидкість поглинання газу в певний момент проведення реакції використали для розрахунку швидкості карбонілювання, як числа молів реагенту, витраченого на літр холодної дегазованої композиції в реакторі за годину (моль·дм<sup>-3</sup>·год<sup>-1</sup>) при конкретному складі композиції в реакторі (загальний склад композиції в реакторі, у розрахунку на холодний дегазований об'єм).

Концентрацію метилацетату розраховували в процесі реакції на основі вихідної композиції, вважаючи, що один моль метилацетату витрачається на кожен моль монооксиду вуглецю, що витрачений. Допуску на органічні компоненти в головці автоклава не робили.

Приклади

Експеримент А

Основний експеримент проводили з автоклавом, завантаженим метилацетатом (48,0 г), оцтовою кислотою (55,63 г), розчином ацетату рутенію (6,87 г), водою (13,16 г) і метиліодидом (13,33 г). Завантаження каталізатора полягало в веденні розчину іридію (6,30 г) з оцтовою кислотою (5,73 г). Співвідношення іридію до рутенію становило 1:2. Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 1.

Приклад 1

Експеримент А повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 98% розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,0172 г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 1.

Експеримент 2

Експеримент А повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 98% розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,08 г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 1.

Експеримент 3

Експеримент А повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 98% розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,345 г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 1.

Таблиця 1

| Приклад/ експеримент | Оксо-кислота                   | Ir/Ru/оксо-кислота<br>Мольне співвідношення | Швидкість при 12% MeOAc<br>(моль·дм <sup>-3</sup> ·год <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--------------------------------|---|--|
| A                    | Немає                          | 1:2:0                                       | 18,3   |
| 1                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1:2:0,1                                     | 20,2   |
| 2                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1:2:0,5                                     | 17,8   |
| 3                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1:2:2                                       | 8,8  |

Вивчаючи таблицю 1, можна помітити, що присутність не галогеноводневої кислоти (сірчаної кислоти) при мольному співвідношенні сульфат-іонів до іридію в стимулюючій кількості забезпечує підвищену швидкість карбонілювання, у порівнянні з Експериментами, у яких не присутня не галогеноводнева кислота або де присутня висока концентрація сульфат-аніона.

#### Експеримент Б

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (57,58г), водою (14,37г) і метилйодидом

(13,33г). Завантаження каталізатора полягало в веденні розчину іридію (6,30г) з оцтовою кислотою (8,70г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 2.

#### Експеримент 4

Експеримент Б повторювали за винятком того, що в автоклав додатково завантажували розчин 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,034г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 2.

Таблиця 2

| Приклад/ експеримент | Оксо-кислота                   | Ir/Ru/оксо-кислота<br>Мольне співвідношення | Швидкість при 12% MeOAc<br>(моль·дм <sup>-3</sup> ·год <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--------------------------------|---|--|
| Б                    | Немає                          | 1:0   | 8,5  |
| 4                    | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1:0,17                                      | 10,2   |

Вивчаючи таблицю 1, можна помітити, що присутність ортофосфорної кислоти забезпечує збільшену швидкість карбонілювання в порівнянні з Експериментом Б, у якому не присутня не галогеноводнева кислота.

#### Експеримент В

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (55,63г), розчином ацетату рутенію (6,87г), водою (13,16г) і метилйодидом (13,33г). Завантаження каталізатора полягало в веденні розчину іридію (6,30г) з оцтовою кислотою (5,73г). Співвідношення іридію до рутенію становило 1:2. Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Експеримент Г

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (42,83г), розчином ацетату рутенію (20,54г), водою (10,71г) і метилйодидом (13,33г). Розчин каталізатора складався з розчину іридію (6,30г) з оцтовою кислотою (8,70г). Співвідношення іридію до рутенію становило 1:6. Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Експеримент Д

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (42,83г), водою (10,71г) і метилйодидом (13,33г). Розчин каталізатора складався з розчину іридію (6,30г) з оцтовою кислотою (8,70г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована компози-

ція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 5

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин HPF<sub>6</sub> (0,027г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 6

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин HPF<sub>6</sub> (0,042г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 7

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин HPF<sub>6</sub> (0,084г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 8

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин HPF<sub>6</sub> (0,43г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 9

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин HPF<sub>6</sub> (0,9г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 10

Експеримент В повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 48% розчин

$\text{HBF}_4$  (0,17г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 11

Експеримент Г повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 60% розчин  $\text{HPF}_6$  (0,05г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 12

Експеримент Д повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували 48% розчин  $\text{HPF}_6$  (0,17г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

#### Приклад 13

Експеримент Д повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$  (0,24г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 3.

Таблиця 3

| Експеримент | Кислота                               | Ir Ru кислота<br>Мольне співвідношення | Швидкість при 12% $\text{MeOAc}$<br>(моль·дм <sup>-3</sup> ·год <sup>-1</sup> ) |
|-------------|---------------------------------------|--|---|
| В           | Немас                                 | 1:2:0                                  | 18,3  |
| 5           | $\text{HPF}_6$                        | 1:2:0,1                                | 20,3  |
| 6           | $\text{HPF}_6$                        | 1:2:0,1                                | 20,3  |
| 7           | $\text{HPF}_6$                        | 1:2:0,2                                | 19,2  |
| 8           | $\text{HPF}_6$                        | 1:2:1,0                                | 19,8  |
| 9           | $\text{HPF}_6$                        | 1:2:2,2                                | 19,8  |
| 10          | $\text{HBF}_4$                        | 1:2:0,5                                | 20,8  |
| Г           | Немас                                 | 1:6:0,0                                | 27,3  |
| 11          | $\text{HPF}_6$                        | 1:6:0,1                                | 29,1  |
| Д           | Немас                                 | 1:0:0                                  | 8,1   |
| 12          | $\text{HBF}_4$                        | 1:0:0,5                                | 10,5  |
| 13          | $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ | 1:0:0,5                                | 11,2  |

Вивчаючи таблицю 3, можна чітко побачити при порівнянні Експериментів В та Г (де не присутня не галогеноводнева кислота) із Прикладами 5-9 та 11 (де використана гексафторфосфорна кислота), що збільшення швидкості карбонілювання досягається в прикладах 5-9 та 11.

Порівняння Експерименту В з Прикладом 10 (де є присутнім тетрафторборна кислота) показує, що додавання кислоти відповідно до даного винаходу забезпечує збільшення швидкості карбонілювання, аналогічне тому, що спостерігається в Прикладах 5-9.

Порівняння Експерименту Д з Прикладами 12 та 13 показує, що додавання кислот відповідно до даного винаходу (тетрафторборної кислоти;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ) забезпечує збільшення швидкості карбонілювання під час відсутності рутенієвого промотору.

#### Експеримент Е

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (57,58г), водою (14,37г) і метилйодидом (13,33г). Розчин каталізатора складався з розчину іридію (6,60г) з оцтовою кислотою (8,70г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 14

Експеримент Е повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5,835г) і зменшену кількість оц-

тової кислоти (53,38г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 15

Експеримент Е повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (11,68г) і зменшену кількість оцтової кислоти (47,31г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 16

Експеримент Е повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (17,47г) і зменшену кількість оцтової кислоти (41,4г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 17

Експеримент Е повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду  $\text{H}_4[\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5,84г) і зменшену кількість оцтової кислоти (53,38г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 18

Експеримент Е повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду  $\text{H}_4[\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (11,72г) і зменшену кількість оцтової кислоти (47,38г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.



Таблиця 4

| Приклад/ експеримент | Гетерополікислота (ГПК)   | Ir/ГПК аніон<br>Мольне співвідношення | Швидкість при 12% MeOAc<br>(моль·дм <sup>-3</sup> ·год <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|---|---------------------------------------|--|
| Е                    | Немає   | 1:0                                   | 9,8  |
| 14                   | H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·H <sub>2</sub> O | 1:1                                   | 13,9   |
| 15                   | H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·H <sub>2</sub> O | 1:2                                   | 16,3   |
| 16                   | H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·H <sub>2</sub> O | 1:3                                   | 16,7   |
| 17                   | H <sub>4</sub> [Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·H <sub>2</sub> O | 1:1                                   | 12,4   |
| 18                   | H <sub>4</sub> [Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·H <sub>2</sub> O | 1:2                                   | 14,2   |

Як видно з таблиці 4, присутність гетерополікислоти в прикладах 14-18 забезпечує підвищену швидкість карбонілювання в порівнянні з Експериментом Е, де не присутня гетерополікислота.

#### Експеримент Ж

Основний експеримент проводили в автоклаві, завантаженому метилацетатом (48,0г), оцтовою кислотою (52,64г), водою (13,16г), метилйодидом (13,33г) і розчином рутенію (6,87г). Розчин каталізатора складався з розчину іридію (6,30г) з оцтовою кислотою (8,70г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 5.

#### Приклад 19

Експеримент Ж повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·xH<sub>2</sub>O (11,67г), ацетат рутенію (6,87г) і зменшену кількість оцтової кислоти (32,53г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

#### Приклад 20

Експеримент Ж повторювали за винятком того, що в автоклав також завантажували тверду H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·xH<sub>2</sub>O (5,95г), ацетат індію (0,534г) і зменшену кількість оцтової кислоти (41,4г). Швидкість реакції в момент, коли розрахована композиція в реакторі містила 12% мас./мас. метилацетату, показана в таблиці 4.

Таблиця 5

| Приклад/ експеримент | Метал-промотор (М) | Гетерополікислота (ГПК)  | Ir/М/ГПК аніон<br>Мольне співвідношення | Швидкість при 12% MeOAc (моль·дм <sup>-3</sup> ·год <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|--------------------|--|---|---|
| Ж                    | рутений            | Немає  | 1:2:0                                   | 21,0  |
| 19                   | рутений            | H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·xH <sub>2</sub> O | 1:2:2                                   | 25,9  |
| 20                   | індій              | H <sub>3</sub> [PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·xH <sub>2</sub> O | 1:1:1                                   | 15,5  |

Порівнюючи Експеримент Ж та Приклад 19 в Таблиці 5, а також порівнюючи результати Прикладу 14 та Прикладу 20, можна побачити, що збільшення швидкості карбонілювання можна досяг-

ти використанням як металу-промотору, так і гетерополікислоти, у порівнянні зі швидкістю, що досягається при використанні тільки металу-промотору.