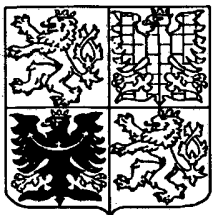


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 754-94

(13) A3

5(51)

C 07 C 51/10

(22) 30.03.94

(32) 31.03.93

(31) 93/03733

(33) FR

(40) 16.11.94

(71) Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Nobel Dominique, Fontaines/Saint/Martin, FR;
Perron Robert, Charly, FR;

(54) Způsob přípravy karboxylových kyselin nebo
jejich esterů

(57) Karboxylové kyseliny nebo jejich estery se vyrábějí reakcí oxidu uhelnatého nejméně s jedním reaktantem zvoleným z alkoholů, alkylhalogenidů nebo arylhalogenidů, etherů nebo esterů za přítomnosti katalytického systému obsahujícího nejméně jednu sloučeninu rhodia, nejméně jednu sloučeninu iridia nebo nejméně jednu sloučeninu těchto dvou kovů a nejméně jeden promotor obsahující halogen.

70 744 94

172052/JT

- 1 -

Způsob výroby karboxylových kyselin nebo jejich esterů

Oblast techniky

PRÍL. PRŮMYŠLEHO VLASTNICTVÍ	URÁD PRŮMYŠLEHO VLASTNICTVÍ	19. 11. 94	1022087	č.j.
			DOS. 10	

Vynález se týká způsobu výroby karboxylových kyselin, které obsahují $n + 1$ atomů uhlíku, reakcí oxidu uhelnatého nejméně s jednou karboxylovatelnou sloučeninou, obsahující n atomů uhlíku, za přítomnosti homogenního katalyzátoru na bázi rhodia nebo iridia.

Dosavadní stav techniky

Výroba karboxylových kyselin, zejména kyseliny octové, reakcí alkoholu, jako methanolu, s oxidem uhelnatým je dobře známý proces, který byl využit průmyslově a byl předmětem řady článků a patentů, jako například US 3 769 329 a US 3 813 428. Procesy popsané v těchto citacích používají katalytický systém na bázi rhodia a sloučeniny obsahující halogen.

Tyto procesy se obvykle provádějí v zařízeních sestávajících z reakčního úseku, obsahujícího reaktor pracující pod tlakem, a z úseku pro oddělení vytvořené kyseliny od zbytku reakční směsi, přičemž oddělení kyseliny se provádí částečným odpařením uvedené směsi. Odpařená část, obsahující hlavně vyrobenou kyselinu, se pak převede do čistícího úseku, sestávajícího z několika destilačních kolon. Druhá část, obsahující zejména katalytický systém, zůstává v kapalně formě a recykluje se do reaktoru.

Přes jejich uznávané výhody však mají tyto způsoby výroby vážné nedostatky v chodu reakce, které jsou způsobeny zejména povahou použitého katalyzátoru a hlavně pak povahou kovového prvku katalytického systému. Jak shora uvedeno, je kovem používaným průmyslově při reakci pro karbonylaci methanolu rhodium. Při reakcích v kapalně fázi je rhodi-

um obvykle ve formě rozpustného komplexu rhodia, jehož ligandy jsou oxid uhelnatý a jod.

Nyní však bylo zjištěno, že tyto katalyzátory jsou neobvykle citlivé na změny ve složení reakčního prostředí, zejména obsahu vody, nebo parciálního tlaku oxidu uhelnatého. Snížení obsahu jedné z těchto složek nebo obou složek v reakčním prostředí může způsobit ztrátu rhodia ve formě nerozpustné a inaktivní sraženiny, což má za následek snížení účinnosti výroby.

Kritickou částí procesu pokud se týká úbytku oxidu uhelnatého je úsek oddělování, kde se reakční směs částečně odpařuje za sníženého tlaku.

Parciální tlak oxidu uhelnatého je pak značně snížen, což má za následek ireverzibilní ztráty cenného kovu.

Ke kompenzaci vlivu úbytku oxidu uhelnatého bylo navrženo několik řešení. Řešení, které je na snadě, spočívá v přidávání dodatečného rhodia. Tento způsob však není ekonomicky přijatelný.

Byly navrženy jiné lépe vyhovující způsoby, jako například zvýšení obsahu vody nebo přidavek stabilizačních prostředků do reakčního prostředí. Zejména patentová přihláška EP 55 618 popisuje použití těchto sloučenin. Tyto mohou být zvoleny z organických sloučenin jako N,N,N,N'-tetramethyl-o-fenylendiaminu, disubstituovaných fosfinů jako bis(difenylfosfino)methanu, bis(di-p-tolylfosfino)methanu, polykyselin jako kyseliny citronové nebo kyseliny jantarové nebo z anorganických sloučenin na bázi germania, antimonu nebo cínu nebo alkalických kovů ve formě halogenidů, acetátu nebo oxidů.

Pokud se týká obsahu vody v prostředí, má vliv na za-

řízení jako celek a nikoliv pouze na úseky, kde je přítomen katalyzátor.

Ve skutečnosti má voda známý kladný vliv na stabilitu rhodia, ale také na rychlost karbonylace a tedy na výrobní účinnost zařízení. Z toho důvodu první vyvinuté procesy používají reakční směsi s velmi vysokými obsahy vody, obvykle řádově od 14 do 20 % vzhledem k celkové hmotnosti směsi. Takovéto obsahy vody v úseku oddělování a čištění vytvořené kyseliny jsou však omezující, protože představují značné množství spotřebované energie k docílení dostatečné dehydratace kyseliny.

Vezme-li se v úvahu pouze faktor týkající se obsahu vody, objevují se tedy dva protichůdné zájmy. První je spojen s požadavkem zachovat katalyzátor ve formě, která je rozpustná v prostředí, aby se dosáhla pro reakci dobrá výrobní účinnost, tedy zvýšit množství vody, zatím co druhý má tendenci toto snížit, aby se tak minimalizovaly náklady na následující oddělení vytvořené kyseliny od přítomné vody.

Objevily se nové procesy, které poskytují kompromis mezi uvedenými protichůdnými zájmy.

Tak například patentová přihláška EP 161 874 popisuje způsob karbonylace methanolu na kyselinu octovou s použitím obvyklého katalytického systému. Novost řešení spočívá v tom, že se přesně definované složky reakční směsi udržují ve velmi specifických poměrech během karbonylace. Tento způsob se provádí za přítomnosti vody, jejíž obsah je nižší než 14 % a může činit i jen 1 %, a kromě toho vyžaduje použití značných množství, a to až 20 %, rozpustné soli jodu, která stabilizuje rhodium, s výhodou jodidu lithného.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby karboxylových kyselin v kapalně fázi, který používá katalytického systému na bázi rhodia a iridia. Způsob podle vynálezu umožňuje pracovat v širším rozsahu obsahů vody reakční směsi, aniž by mimo to byly pozorovány ztráty drahých kovů srážením při nízkých obsahích vody. Dále umožňuje způsob podle vynálezu dosáhnout výrobních účinností srovnatelných s účinnostmi standardních procesů.

Kromě toho, a to představuje zcela neočekávanou výhodu, shora uvedených výsledků lze dosáhnout, aniž by bylo zapotřebí použít značných množství přísad pro stabilizaci katalyzátoru. Bylo dokonce zjištěno, že způsob podle vynálezu může být realizován bez použití těchto sloučenin.

Způsob podle vynálezu se tedy týká výroby karboxylových kyselin obsahujících $n + 1$ atomů uhlíku nebo jejich esterů tím, že se přivede oxid uhelnatý do reakční směsi společně nejméně s jedním reaktantem zvoleným ze sloučenin obecných vzorců:

- (1) $R(OH)_m$
- (2) RX
- (3) ROR'
- (4) $ROCOR'$

ve kterých

R a R' které mohou být stejné nebo rozdílné, představují každý uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku,

R má n atomů uhlíku,

X představuje chlor, brom nebo jod a

m je celé číslo o hodnotě 1 nebo 2,

přičemž se reakce provádí za přítomnosti katalytického systému obsahujícího nejméně jednu sloučeninu rhodia, nejméně

jednu sloučeninu iridia nebo nejméně jednu sloučeninu obsahující tyto dva kovy a nejméně jeden promotor obsahující halogen.

Jak bylo shora uvedeno, provádí se způsob podle vynálezu s katalytickým systémem na bázi dvou kovů: rhodia a iridia.

Kombinací těchto dvou prvků se dosahuje dvou výhod ve srovnání se způsobem, při kterém se používá jediného kovu.

Bylo zjištěno, že současné použití rhodia a iridia jako kovových složek katalytického systému umožnilo zvýšit zcela neočekávaným způsobem rychlost karbonylace. Jinak řečeno, způsob podle vynálezu umožňuje dosáhnout rychlosti karbonylace nejméně stejné, jaká se získá s katalytickým systémem, který používá pouze jeden kov, za stejných podmínek, avšak celkový počet molů kovů použitých při způsobu podle vynálezu je nižší.

Kromě toho, že se dosahuje zvýšení výrobní účinnosti, představuje skutečnost, že se dosahuje srovnatelných rychlostí při použití nižšího počtu molů katalyzátoru, další výhodu ekonomického rázu, a to snížení nákladů na katalyzátor.

Kromě toho umožňuje způsob podle vynálezu provést efektivně karbonylační reakci s obsahy vody v průměru nižšími, než jakých se používá při standardních postupech, aniž by bylo zapotřebí přidat k uvedenému médiu značná množství stabilizátoru katalyzátoru potřebná podle známého stavu techniky. Jak bylo shora uvedeno, způsob podle vynálezu může být realizován i bez použití těchto sloučenin.

Další výhody způsobu podle vynálezu vyplynou z následujícího popisu.

Reakce podle vynálezu se provádí v kapalně fázi. V důsledku toho je použitý katalytický systém ve formě, která je rozpustná v reakčním prostředí.

Katalytický systém vhodný pro provedení vynálezu je tvořen nejméně jednou sloučeninou rhodia, nejméně jednou sloučeninou iridia a nejméně jedním promotorem obsahujícím halogen.

Při způsobu podle vynálezu je možno použít sloučenin na bázi rhodia a iridia obvykle používaných při karbonylačních reakcích.

Používané sloučeniny na bázi rhodia a iridia jsou obvykle zvoleny z koordinačních komplexů těchto kovů, které jsou rozpustné v prostředí za reakčních podmínek. Zejména se používají koordinační komplexy, jejichž ligandy tvoří jednak oxid uhelnatý a jednak halogen, jako chlor, brom nebo zejména jod. Samozřejmě použití rozpustných komplexů obsahujících jiné ligandy než jsou uvedeny shora, zejména organofosforečné nebo dusík obsahující ligandy, by nevybočovalo z rámce vynálezu. Způsob podle vynálezu však s výhodou nevyžaduje použití komplexů rhodia a iridia tohoto typu.

Jako příklady koordinačních komplexů zejména používaných při provádění způsobu podle vynálezu lze zejména uvést komplexy typu $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2^- \text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2^- \text{Q}^+$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^- \text{Q}^+$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2^- \text{Q}^+$ nebo komplexy na bázi obou kovů jako $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$, přičemž v těchto vzorcích Q zejména může představovat vodík, skupinu NR_4 nebo PR_4 , kde R znamená vodík nebo zbytek uhlovodíku.

Ve způsobu podle vynálezu mohou být rovněž použity sloučeniny zvolené z jednoduchých solí těchto prvků, zejmé-

na IrI_3 , IrBr_3 , IrCl_3 , $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RhI_3 , RhBr_3 , RhCl_3 , $\text{RhI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo rhodium a iridium jako kovy.

Je třeba poznamenat, že shora uvedený seznam sloučenin na bázi rhodia a iridia není vyčerpávající. Další příklady sloučenin shora uvedených dvou kovů lze nalézt v patentech US 3 769 329 a US 3 772 380.

Vzájemné poměry obou kovů se mohou pohybovat v širokých mezích. Atomový poměr rhodia k iridiu v katalytickém systému činí 0,01 až 0,99.

Celková koncentrace kovů v reakční směsi činí obvykle 0,1 až 100 mmol/l, s výhodou 1 až 10 mmol/l.

Kromě shora uvedených sloučenin na bázi rhodia a iridia obsahuje katalytický systém podle vynálezu promotor obsahující halogen. Ten může mít formu halogenu jako takového nebo může být kombinován s jinými prvky, jako například s vodíkem, s alkylovou skupinou s 1 až 10 atomy uhlíku, acylovou skupinou s 1 až 10 atomy uhlíku nebo arylovou skupinou se 6 až 10 atomy uhlíku.

Halogen je obvykle zvolen z chloru, bromu nebo jodu. S výhodou se používá jod.

Podle konkrétního provedení vynálezu tvoří promotor vodík nebo alkylová skupina s 1 až 10 atomy uhlíku. Promotor používaný podle vynálezu tvoří zejména halogen a alkylová skupina s 1 až 10 atomy uhlíku.

Shora uvedená skupina promotoru obsahujícího halogen odpovídá s výhodou uhlovodíkovému zbytku reaktantu, který je karbonylován během reakce podle vynálezu.

Jako sloučeniny obsahující halogen, které mohou být použity jako promotory, je možno jmenovat jod, jodovodíkovou kyselinu, bromovodíkovou kyselinu, metyljodid, methylbromid, ethyljodid, 1,1-dijodethan, benzylbromid nebo acetyljodid.

Podle jedné varianty vynálezu se promotor obsahující halogen vnáší do reakční směsi zčásti nebo úplně ve formě prekursoru. V takovém případě má prekursor obvykle formu sloučeniny, která je schopna uvolnit uhlovodíkový zbytek shora uvedeného promotoru obsahujícího halogen do reakčního prostředí působením halogenu nebo zejména halogenvodíkové kyseliny, přičemž tyto sloučeniny jsou přítomné v reakčním prostředí nebo jsou do něj přivedeny.

Jako nevyčerpávající příklady vhodných prekursorů lze jmenovat sloučeniny zvolené z alkoholů obecného vzorce (1) ROH, etherů obecného vzorce (2) ROR' nebo esterů obecného vzorce (3) R'COOR používané samotné nebo ve směsi. Ve shora uvedených vzorcích představují substituenty R a R', které mohou být stejné nebo rozdílné, každý nasycený uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku nebo aromatický uhlovodíkový zbytek se 6 až 10 atomy uhlíku, přičemž substituent R odpovídá uhlovodíkovému zbytku promotoru obsahujícího halogen.

Vhodnými prekursory pro uvedený promotor obsahující halogen jsou methanol, ethanol, propanol, butanol, dimethylether a methylacetát.

Množství promotoru obsahujícího halogen, přítomné v reakční směsi, činí 0 až 20 % vztaženo na celkovou hmotnost uvedené směsi. Obsah promotoru obsahujícího halogen je s výhodou 0 až 15 %.

Je třeba poznamenat, že použije-li se shora uvedený promotor zcela nebo zčásti ve formě prekursoru, je množství prekursoru nebo směsi promotoru s prekursorem takové, že umožňuje získat množství rovnající se shora uvedenému.

Výroba karboxylových kyselin nebo jejich esterů podle vynálezu se provádí tak, že se vychází z reaktantu, který má o jeden atom uhlíku méně než konečná vyrobená kyselina nebo její ester. Tento reaktant je zvolen z následujících sloučenin samotných nebo ve směsi:

- (1) $R(OH)_m$
- (2) RX
- (3) ROR'
- (4) $ROCOR'$

ve kterých

R a R' které mohou být stejné nebo rozdílné, představují každý uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

R má n atomů uhlíku,

X představuje chlor, brom nebo jod a

m je celé číslo o hodnotě 1 nebo 2.

Karboxylační reakce podle vynálezu se tedy může provádět zejména za přítomnosti methanolu, ethanolu, propanolu, ethylenglykolu, 1,4-butandiolu, methyljodidu, methylbromidu, ethyljodidu, 1,1-dijodethanu, ethylenoxidu, methylacetátu, ethylacetátu nebo acetyljodidu.

Podle výhodného provedení vynálezu je reaktant použitý v procesu zvolen z monohydroxylovaných alkoholů a alkylhalogenidů.

Obsah reaktantu v reakční směsi je 0 až 40 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost prostředí. Tento

obsah reaktantu činí s výhodou 0 až 30 %.

Druhým reaktantem nutným pro získání karboxylové kyseliny je oxid uhelnatý. Ten může být použit v čisté formě nebo zředěný v plynech jako vodíku, methanu, oxidu uhličitým nebo libovolném jiném typu plynu, jako například dusíku.

Podle jednoho konkrétního provedení vynálezu se používá oxid uhelnatý nejméně o 99% čistotě.

Parciální tlak oxidu uhelnatého se obvykle pohybuje v rozmezí 1 až 5 MPa, s výhodou v rozmezí 1 až 2 MPa.

Karboxylační reakce podle vynálezu se dále provádí v přítomnosti vody. Jak bylo shora uvedeno, umožňuje tedy vynález dosažení dobré výrobní účinnosti při nízkém obsahu vody bez ztráty katalytického kovu srážením.

Způsob, který je předmětem vynálezu, může tedy být proveden v širokém rozmezí koncentrace vody v reakčním prostředí odpovídajícím 0 až 14 % vztaženo na celkovou hmotnost uvedeného prostředí. Obsah vody v reakčním prostředí je zejména v rozmezí 0 až 10 %.

Jak shora uvedeno, spočívá jedna z významných výhod vynálezu ve skutečnosti, že je možno provádět karboxylační reakci když nikoliv v nepřítomnosti rozpustných solí jodu, tak alespoň s jejich použitím v malých množstvích.

Obsah rozpustných solí jodu přítomných v reakčním prostředí je tedy v rozmezí 0 až 5 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost uvedené směsi. Rozpustné soli jsou zvoleny ze standardních organických nebo anorganických sloučenin a zejména z jodidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Jejich obsah činí s výhodou 0 až 2 %.

Kromě shora uvedených sloučenin a reaktantů se karbonylační reakce podle vynálezu provádí v přítomnosti esterů.

S výhodou používaný ester odpovídá reakci kyseliny vytvořené s alkoholem přítomným v prostředí jako takovým, je-li použit jako reaktant, nebo v maskované formě, je-li použitým reaktantem halogenid, ether nebo ester.

Podle jednoho provedení vynálezu je obsah esteru v rozmezí 0 až 40 % hmotnostních vztaženo na hmotnost reakční směsi. Tento obsah se pohybuje zejména v rozmezí od 0 do 30 %.

Konečně se karbonylační reakce provádí v přítomnosti rozpouštědla. Rozpouštědlem používaným při způsobu podle vynálezu je s výhodou vytvořená karboxylová kyselina nebo její ester. Samozřejmě je možno použít jiných rozpouštědel, a to zejména sloučenin, které jsou inertní vůči reakční směsi a které mají vyšší teplotu varu než vytvořená kyselina, jako například benzen.

Karbonylační reakce se provádí obvykle při teplotě 150 až 250 °C.

Celkový tlak je obvykle 0,5 až 20 MPa a s výhodou 0,5 až 10 MPa.

Způsob podle vynálezu je samozřejmě možno provádět kontinuálním nebo diskontinuálním způsobem.

V případě, že je způsob podle vynálezu prováděn kontinuálním způsobem, obsahy jednotlivých složek reakční směsi, odpovídající stabilním pracovním podmínkám procesu, spadají do shora uvedených koncentračních rozmezí

a udržují se tak v průběhu reakce.

Při začátku reakce se jednotlivé složky vnesou do vhodného reaktoru, opatřeného míchacím ústrojím dostačujícím k zajištění převodu plynu do kapaliny. Je třeba poznamenat, že, je-li reaktor s výhodou vybaven prostředky pro mechanické míchání reakční směsi, není vyloučena práce bez těchto prostředků, přičemž se homogenizace směsi dosáhne přivedením oxidu uhelnatého do reaktoru.

Složky reakční směsi se do reaktoru vnášejí v libovolném pořadí ve vlastní formě nebo/a ve formě jednoho nebo více prekursorů.

Je třeba poznamenat, že způsob podle vynálezu může být realizován průmyslově ve stávajících zařízeních, která používají katalyzátor na bázi rhodia.

Způsob podle vynálezu je vhodný pro výrobu všech typů karboxylových kyselin nebo jejich esterů obsahujících nejméně dva atomy uhlíku. Tento způsob může být tedy realizován za účelem výroby kyseliny propionové z ethanolu, kyseliny jantarové z ethylenoxidu nebo kyseliny adipové z 1,4-butan-
diolu.

Tento způsob se však hodí zejména pro výrobu kyseliny octové nebo methylacetátu zejména z methanolu v přítomnosti methylacetátu, vody a methyljodidu jako promotoru obsahujícího halogen.

Příklady provedení vynálezu

Následují konkrétní příklady vynálezu, které rozsah vynálezu nikterak neomezují.

Příklad 1

Účelem tohoto příkladu je demonstrovat synergismus vytvořený při použití rhodia a iridia ve srovnání s použitím katalyzátorů na bázi jednoho nebo druhého kovu.

Postup je následující:

Do skleněné baňky se postupně vnese:

- 16,5 g kyseliny octové,
- 2,3 g methyljodidu,
- 0,5 g methylacetátu
- 1,3 g methanolu,
- 1,9 g vody.

Před shora uvedenými složkami se do baňky vnese katalyzátor ve formě roztoku jodidu rhoditého nebo/a chloridu iriditého v kyselině octové. Rhodité a iridité roztoky obsahují 1,5 % a 1,75 % kovu v kyselině octové.

Množství rhodia nebo/a iridia je mimo to upraveno tak, aby celková koncentrace kovu byla 4 mmol/l.

Jakmile byly složky reakční směsi vneseny do baňky, umístí se tato baňka do autoklávu, který je sám umístěn v pícce, opatřené míchacím ústrojím a napojené na přívod CO pod tlakem.

Autokláv, který je pod počátečním tlakem 0,5 MPa, se přivede na teplotu 185 °C a celkový tlak je nastaven na 3 MPa.

Autokláv se ochladí, když v reakčním prostředí zbývají přibližně 2 % methylacetátu.

Dosažené výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 1

Testy	Poměr Rh/Ir (%)	R_{KARB} (mol/h.l)
A	100/0	6
B	75/25	7,5
C	50/50	6
D	25/75	6
E	0/100	4

R_{KARB} značí rychlost karbonylace

Uvedená procenta jsou vyjádřena v molech.

Tato tabulka jasně ukazuje, že rychlost karbonylace methanolu v přítomnosti obou kovů je vždy větší než nebo stejná jako rychlost, jaká se dosáhne, když se najednou použije pouze jeden kov, za podmínek, kdy obsah vody činí přibližně 10 % hmotnostních celkové reakční směsi a obsah

methylijodidu přibližně 9 % hmotnostních.

Příklad 2

Účelem tohoto příkladu je demonstrovat synergismus vytvořený při použití rhodia a iridia, ve srovnání s použitím katalyzátorů na bázi prvního nebo druhého z těchto kovů, za odlišných podmínek než v příkladu 1.

Do skleněné baňky se postupně vnese:

- 19,6 g kyseliny octové,
- 1,15 g methylijodidu,
- 0,5 g methylacetátu,
- 1,3 g methanolu,
- 0,5 g vody.

Před shora uvedenými složkami se do baňky vnese katalyzátor ve formě roztoku kovu v kyselině octové pro oba z uvedených kovů.

Roztoky rhodia a iridia jsou stejné, jaké byly použity v příkladu 1.

Množství rhodia nebo/iridia je mimo to upraveno tak, aby celková koncentrace kovu byla 4 mmol/l.

Postupuje se způsobem popsaným v příkladu 1. Dosažené výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 2

Testy	Poměr Rh/Ir (%)	R_{KARB} (mol/h.l)
A	100/0	2,2
B	75/25	7,5
C	50/50	3,5
D	25/75	3,6
E	0/100	3

Dosahované rychlosti karbonylace prokazují ještě synergické účinky obou kovů současně během reakce za podmínek, kdy obsah vody je přibližně 5 % hmotnostních (vztaženo na celkovou hmotnost směsi) a obsah methyljodidu je přibližně 5 % hmotnostních.

Příklad 3

Následující testy byly provedeny kontinuálním způsobem v autoklávu opatřeném ústrojím pro vnášení reaktantů nutných pro reakci. Reakční roztok obsahuje průměrně 5,5 mmol/l rhodia a iridia.

Doba zdržení v reaktoru činí přibližně 10 minut.

Směs vystupující z autoklávu se odplyní a ochladí.

Složení reakční směsi se analyzuje chromatografií v plynné fázi.

Celkový tlak v autoklávu je 3 MPa a teplota se udržuje na 190 °C.

Postupuje se tak, aby se složení reakční směsi udržovalo, jak uvedeno v tabulce 3.

Rychlost karbonylace se zjišťuje měřením rychlosti spotřeby oxidu uhelnatého, přičemž se kromě toho bere v úvahu množství oxidu uhelnatého podílejícího se na tvorbě oxidu uhličitého.

Tabulka 3

Testy	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CO ₂ CH ₃	CH ₃ I	CH ₃ CO ₂ H	Rh/Ir	R _{KARB}
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

V této tabulce jsou obsahy uvedené pro jednotlivé složky směsi vyjádřeny hmotnostně ve vztahu na celkovou hmotnost směsi a rychlost karbonylace je vyjádřena v mol/h.l vytvořené kyseliny octové.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby karboxylových kyselin obsahujících $n+1$ atomů uhlíku nebo jejich esterů, v y z n a č u j í - c í s e t í m , že se do reakční směsi přivede oxid uhelnatý společně nejméně s jedním reaktantem zvoleným ze sloučenin obecných vzorců:

- (1) $R(OH)_m$,
- (2) RX ,
- (3) ROR' ,
- (4) $ROCOR'$,

ve kterých

R a R' které mohou být stejné nebo rozdílné, představují každý uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, přičemž

R má n atomů uhlíku,

X představuje chlor, brom nebo jod a

m je celé číslo o hodnotě 1 nebo 2,

přičemž se reakce provádí za přítomnosti katalytického systému obsahujícího nejméně jednu sloučeninu rhodia, nejméně jednu sloučeninu iridia nebo nejméně jednu sloučeninu obsahující tyto dva kovy a nejméně jeden promotor obsahující halogen.

2. Způsob podle předcházejícího nároku, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že se používá katalytický systém, ve kterém je atomový poměr rhodia k iridiu v rozmezí 0,01 až 0,99.

3. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá celková koncentrace rhodia a iridia v reakčním prostředí v rozmezí 0,1 až 100 mmol/l a s výhodou 1 až 10 mmol/l.

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti vody.

5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti obsahu vody v rozmezí od 0 do 14 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost reakčního prostředí, s výhodou v rozmezí od 0 do 10 %.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti halogen obsahujícího promotoru s obsahem vodíku nebo alkylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku, acylové skupiny s 1 až 10 atomy uhlíku nebo arylové skupiny se 6 až 10 atomy uhlíku a s výhodou skupiny odpovídající skupině shora uvedeného reaktantu.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti obsahu halogen obsahujícího promotoru v rozmezí od 0 do 20 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi, s výhodou v rozmezí od 0 do 15 %.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti obsahu shora uvedeného reaktantu v rozmezí od 0 do 40 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi, s výhodou v rozmezí od 0 do 30 %.

9. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti esteru odpovídajícího reakci přítomné kar-

boxylové kyseliny se shora uvedeným reaktantem ve formě alkoholu nebo v maskované formě alkoholu.

10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí za přítomnosti obsahu esterm v rozmezí od 0 do 40 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi, s výhodou v rozmezí od 0 do 30 %.

11. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí s použitím vytvořené karboxylové kyseliny nebo jejího esteru jako rozpouštědla.

~~12. Způsob podle některého z předcházejících nároků,~~
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí s methanolem za přítomnosti methyljodidu, methylacetátu a vody, přičemž jako rozpouštědlo je zvolena kyselina octová.

Zastupuje