



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٤٤٨

[45] تاريخ المنح ١٤٢٧/٠٩/١٨ هـ

الموافق: ٢٠٠٦/١٠/١١ م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي ^٧ :	[72] اسم المخترع: ايفرت جان ديتزل ، جون جيلين
Int. Cl. ⁷ : C07C 51/12	سانلي، روبرت جون وات
[56] المراجع:	[73] مالك البراءة: بي بي كيميكالز ليمتد
طلب أوروبي ٧٢٨٧٢٧ ١٩٩٦/٠٨/٢٨ م	عنوانه: شيرتسي رود ، صنبري-اون - ثيمز،
طلب أوروبي ٧٥٢٤٠٦ ١٩٩٧/٠١/٠٨ م	ميدلسيكس تي دبليو ١٦ ٧ بي بي ، بريطانيا
اسم الفاحص : علي بن يحيى نمازي	[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار
	[21] رقم الطلب: ٩٨١٩٠١٦٤
	[22] تاريخ الإيداع : ١٤١٩/٠٢/٢١ هـ
	الموافق : ١٩٩٨/٠٦/١٥ م

باستمرار على الشروط التالية : (أ) في تركيب
التفاعل السائل لا يتخطى تركيز الماء ٤,٥٪ من
الوزن ، و(ب) في المفاعل reactive يتراوح
الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد
الكربون carbon monoxide من أكبر من صفر
إلى ٧,٥ بار bar .

١٦ عنصر حماية ، ٦ أشكال

[54] اسم الاختراع: طريقة التفاعل الكربنيلي المحفز

iridium catalyse carbonylation بالاريدوم

إنتاج حامض الخليك acetic acid

[57] الملخص: طريقة لإنتاج حامض خليك acetic acid

تتضمن : (١) التغذية المستمرة للميثانول methanol

و/أو مشتق نشط active derivative منه و/أو أول

أكسيد الكربون carbon monoxide إلى مفاعل

reactor إضافة كربونيل carbonyl يحتوي على

تركيب تفاعل سائل يتضمن عامل حفز catalyst

إضافة كربونيل carbonyl يحتوي على أريدوم

iridium و يوديد الميثيل methyl iodide كمساعد

لعمل الحفز co-catalyst ، وتركيز قليل جداً من

الماء ، و حمض الأسيتيك acetic acid ، و الميثيل

أستات methyl acetate ، ومنشط واحد اختياري

على الأقل ، (٢) كربنة carbonylation / (إضافة

الكربونيل carbonyl) للميثانول methanol و/أو

المشتق النشط reactive derivative منه بواسطة

أول أكسيد الكربون carbon monoxide في

تركيب التفاعل السائل لإنتاج حمض الخليك acetic

acid ؛ و(٣) استخلاص حمض الخليك acetic

acid من تركيب التفاعل السائل ، حيث يتم الحفاظ

طريقة التفاعل الكربنيلي المحفز catalyse carbonylation بالاريديوم iridium لإنتاج حامض

الخليك acetic acid

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق ذلك الاختراع بطريقة لإنتاج حامض الخليك acetic acid وعلى وجه الخصوص يتعلق بطريقة لإنتاج حامض الخليك acetic acid بواسطة الكربنة carbonylation (إضافة مجموعة الكربونيل carbonyl) في وجود عامل الحفز catalyst الايريديم iridium و مساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد الميثيل methyl iodide .

إن عمليات تحضير الأحماض الكربوكسيلية carboxylic acids بواسطة عمليات الكربنة carbonylation المحفزة بالاريديوم iridium هي عمليات معروفة وموصوفة ، كمثال : في البراءة البريطانية رقم ١٢٣٤١٢١- أ ، والبراءة الأمريكية رقم ٣٧٧٢٣٨٠- أ ، والبراءة الألمانية رقم ١٧٦٧١٥٠- أ ، والبراءة الأوروبية رقم ٠٦١٦٩٩٧- أ ، والبراءة الأوروبية رقم ٠٦١٨١٨٤- أ ، والبراءة الأوروبية رقم ٠٦١٨١٨٤- أ ، والبراءة الأوروبية رقم ٠٦١٨١٨٤- أ .

تصف البراءة الأوروبية رقم ٠٦١٨١٨٤- أ ، طريقة للكربنة carbonylation لإنتاج الأحماض الكربوكسيلية carboxylic acids و/أو أسترتها esters في وجود الاريديوم iridium كعامل حفز catalyst. ويتميز تركيب التفاعل في تلك الطريقة بأنه يحتوي على كمية من الماء بين صفر على وجه الحصر و ١٠٪ ؛ ونسبة بين صفر على وجه الحصر و ١٠٪ مساعد عامل حفز co-catalyst هالوجيني halogenated ، وبين ٢ و ٤٠٪ أستر ester ومذيب لحمض الكربوكسيليكي carboxylic acid . ويتم ضبط الضغط الكلي بحيث يتراوح عامة بين ٥ و ١٠٠ بار بينما تم تنفيذ جميع الأمثلة عند ضغط كلي ٣٠ بار bar .

وتصف البراءة الأوروبية رقم ٠.٦٤٣.٠٣٤-أ ، طريقة لكرينة carbonylation (إضافة الكرونيل) للميثانول methanol و/أو مشتق نشط reactive derivative منه في وجود حامض الخليك acetic acid ، وعامل حفز catalyst يحتوي على ايريديوم iridium ، ويوديد الميثيل methyl iodide ، وتركيز قليل جداً على الأقل من الماء ، وأسيتات الميثيل methyl acetate ومنشط يتم اختياره من الروثينيوم ruthenium و الأوزميوم osmium . ويتم وصف تجارب على تشغيلات وتجارب مستمرة في تلك البراءة . وفي التجارب المستمرة فإن تركيز الماء يكون منخفضاً ويصل إلى ٦,٨ من الوزن .

ويبين طلب البراءة الأوروبية الغير منشور الخاص بنا رقم ٩٦٣٠٢٧٣٤٧ والمودع في ١٨/٤/١٩٩٦م طريقة لإنتاج حامض الخليك acetic acid تتضمن (١) التغذية المستمرة للميثانول methanol و/أو مشتق نشط reactive derivative منه وأول أكسيد الكربون carbon monoxide إلى مفاعل reactive إضافة كربونيل carbonyl الذي يحتوي على تركيب تفاعل سائل به تركيب منخفض من الماء ، وحامض خليك acetic acid و ميثيل أسيتات methyl acetate ومنشط واحد على الأقل ؛ (٢) تلامس الميثانول methanol و/أو مشتق نشط reactive derivative منه مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide في تركيب التفاعل السائل حيث تتميز تلك الطريقة بأنه يتم الاحتفاظ باستمرار في تركيب التفاعل المسائل خلال سير التفاعل بالتالي : (أ) ماء عند تركيز لا يتخطى ٦,٥٪ من الوزن ، (ب) أسيتات ميثيل methyl acetate عند تركيز في حدود من ١ إلى ٣٥٪ من الوزن ، و(ج) يوديد ميثيل methyl iodide بتركيز في حدود من ٤ إلى ٢٠٪ من الوزن .

تكون الضغوط الجزئية لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في طلب البراءة الأوروبية رقم ٩٦٣٠٢٧٣٤٧ في حدود من ١ إلى ٧٠ بار ، وتفضيلاً من ١ إلى ٣٥ بار bar والأكثر تفضيلاً من ١ إلى ١٥ بار bar وتكون الضغوط الكلية في حدود من ١٠ إلى ٢٠٠ بار bar ، وتفضيلاً من ١٥ إلى ١٠٠ بار bar ، والأكثر تفضيلاً من ١٥ إلى ٥٠ بار bar . ولقد

تم تنفيذ كل تجارب إضافة الكربونيل carbonyl على تشغيلات والتي تم تقريرها عند ضغط كلي ٢٨ بارج barg (مقاس بار bar) وتم تنفيذ التجارب المستمرة عند ضغط كلي من ٢٤ إلى ٣٠ بارج barg .

- لا يزال هناك حاجة لتحسين عملية إضافة الكربونيل carbonyl المحفز catalyst بالاريديوم iridium . ولقد وجدنا حالياً أن الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide له تأثير كبير على تفاعل إضافة الكربونيل carbonyl ، وذلك على حسب تركيز الماء في تركيب التفاعل السائل . وينتج عن استخدام الماء بتركيز مرتفع من ٥٪ من الوزن وماء و ٣٠٪ من الوزن مثل أسيتات باستخدام عامل حفز catalyst اريديوم iridium عبر منشط وزيادة الضغط الكلي من ١٦,٥ إلى ٢٢ بار bar (والضغط الجزئي partial pressure المقدر لأول أكسيد الكربون carbon monoxide أكبر من صفر إلى ٦ بار bar على الترتيب) زيادة في معدل التفاعل ، بينما ينتج عن تركيزات منخفضة الماء ، كمثال ١ : ١٪ بالوزن ، وحمض الضغط الكلي من ٢٢ إلى ١٦,٥ بار bar (والضغط الجزئي partial pressure المقدر لأول أكسيد الكربون carbon monoxide من ٦ من أكبر من صفر بار bar على الترتيب) زيادة معدل التفاعل . وهناك ميل مماثل يتم ملاحظته في البيانات أيضاً عند تركيز ١٥٪ من الوزن مثيل أسيتات methyl acetate والبيانات الناتجة من عوامل حفز الاريديوم iridium المنشطة بالروثينيوم ruthenium . وللتعبير عن الملاحظات السابقة بأسلوب آخر ، فإن موقعه القيمة العظمى في الشكل البياني الخاص بمعدل إضافة الكربونيل carbonyl ضد تركيز الماء يتحرك إلى تركيزات ماء أقل كلما انخفض الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide .

وصف عام للاختراع

- تبعاً لذلك فإن الاختراع الحالي يزود بطريقة لإنتاج حامض الخليك acetic acid حيث تتضمن تلك الطريقة : (١) تغذية الميثانول methanol باستمرار و/أو مشتق نشط reactive derivative منه وأول أكسيد الكربون carbon monoxide إلى مفاعل reactive إضافة كربونيل carbonyl يحتوي على تركيب تفاعل سائل يتضمن عامل حفز catalyst كربنة carbonylation ٥
- محتوي على ايريديوم iridium ، ويوديد الميثيل methyl iodide كمساعد لعامل الحفز catalyst ، وتركيز قليل جداً من الماء ، وحامض خليك acetic acid ومثيل أسيتات methyl acetate ومنشط واحد اختياري على الأقل ؛ (٢) إضافة الكربونيل carbonyl للميثانول methanol و/أو المشتق النشط reactive derivative من الميثانول methanol بواسطة أول أكسيد الكربون carbon monoxide في تركيب التفاعل السائل لإنتاج حامض الخليك acetic acid ؛ و(٣) ١٠
- استخلاص حامض الخليك acetic acid من تركيب التفاعل السائل ، حيث يتم الاحتفاظ بالظروف التالية باستمرار (أ) في تركيب التفاعل السائل يكون الماء بتركيز لا يتخطى ٤,٥ ٪ من الوزن ، و(ب) في المفاعل reactive يكون الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في حدود من أكبر من صفر إلى ٧,٥ بار bar .
- ١٥ يحل الاختراع الحالي المشكلة التقنية المعروفة بأعلى بواسطة الاحتفاظ باستمرار بضغط جزئي محدد لأول أكسيد الكربون carbon monoxide وتركيب تفاعل سائل يحتوي على تركيز محدد من الماء . ويزود ذلك بالعديد من المميزات التقنية .
- وعلى ذلك فإنه في الاختراع الحالي تتحرك القيم العظمى لمعدل التفاعل تجاه تركيزات الماء الأقل كلما انخفض الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide . ويؤدي استخدام ضغوط جزئية منخفضة من أول أكسيد الكربون ٢٠

carbon monoxide أيضاً إلى ميزة أن إنتاج المركبات الثانوية ، كمثال : حمض البروبيونيك propionic acid والمركبات السفلية له ، ينخفض أيضاً .

وأيضاً في طريقة الاختراع الحالي ، فإنه بالتشغيل عند تركيز الماء لا يتخطى ٤,٥٪ من الوزن ، فإنه يتم تسهيل عملية استخلاص حامض الأسيتيك acetic acid من تركيب التفاعل المسحوب من مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonyl أن كمية الماء التي يجب أن تفصل عن حمض الخليك acetic acid (الأسيتيك) تنخفض ؛ وأيضاً فإن عملية فصل الماء عن حمض الخليك acetic acid هي عملية مستهلكة للطاقة في طريقة الاستخلاص وينتج عن خفض تركيز الماء تقليل صعوبة الطريقة و/أو تقليل التكاليف .

ويمكن أن تسمح زيادة معدل إضافة الكربونيل carbonyl عند تركيز منخفض للماء في الاختراع الحالي بالتشغيل عند تركيز لعامل الحفز catalyst الأيريديوم iridium بينما يتم الاحتفاظ بمعدل إضافة الكربونيل carbonyl كما هو . ويكون لذلك فائدة خفض معدل إنتاج المركبات الثانوية مثل حمض البروبيونيك propionic acid .

يمكن أن يتكون الماء في وسط التفاعل في تركيب التفاعل السائل ، وذلك كمثال : بواسطة تفاعل الأسترة esterification بين الميثانول methanol المتفاعل وحامض الخليك acetic acid الناتج . ويمكن أيضاً إنتاج كميات صغيرة من الماء بواسطة هدرجة الميثان methane وميثانول methanol لإنتاج الميثان methane والماء . ويمكن إدخال الماء إلى مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonyl مع أو منفصلاً عن المكونات الأخرى لتركيب التفاعل السائل . يمكن فصل الماء عن المكونات الأخرى لتركيب التفاعل والمسحوبة من المفاعل reactive ويمكن أن يعاد تدويره بكميات قليلة للاحتفاظ بالتركيز المطلوب للماء في تركيب التفاعل السائل . لا يتخطى تركيز الماء في تركيب التفاعل السائل ٤,٥٪ من الوزن ويفضل أن يكون أكبر من ٣٪ من

الوزن . يفضل أن يكون تركيز الماء ٠,١ ٪ على الأقل ، وأكثر تفضيلاً أن يكون ٠,٥ ٪ من الوزن على الأقل .

في عملية الاختراع الحالي ، تتضمن المشتقات النشطة المناسبة للميثانول methanol المثل أسيتات methyl acetate ، الثاني مثل أثير dimethyl ether ، و المثل يوديد methyl iodide . يمكن استخدام خليط من الميثانول methanol والمشتقات النشطة منه كمفاعلات في طريقة الاختراع الحالي . ويفضل استخدام الميثانول methanol و/أو المثل أسيتات methyl acetate كمفاعلات . وإذا تم استخدام المثل أسيتات methyl acetate أو الثاني مثل أثير dimethyl ether ، فإن الماء المشارك في التفاعل يكون مطلوباً لإنتاج حامض الخليك acetic acid (الأسيتيك) . سوف يتم تحويل بعضاً من الميثانول methanol على الأقل و/أو أي مشتق نشط reactive derivative منه إلى وعلى ذلك يكون موجوداً كـ : مثل أسيتات methyl acetate في تركيب التفاعل السائل بالتفاعل مع حمض الخليك acetic acid (الأسيتيك) السائل أو المذيب solvent . وفي طريقة الاختراع الحالي فمن المناسب أن يكون تركيز أسيتات المثل methyl acetate تركيب التفاعل السائل في حدود من ١ إلى ٧٠ ٪ من الوزن ، وتفضيلاً من ٢ إلى ٥٠ ٪ من الوزن ، وتفضيلاً من ٥ إلى ٥٠ ٪ من الوزن ، وتفضيلاً من ٥ إلى ٤٠ ٪ من الوزن ، والأكثر تفضيلاً من ١٠ إلى ٤٠ ٪ من الوزن .

في طريقة الاختراع الحالي ، فإنه يفضل أن يكون تركيز مساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد المثل methyl iodide في تركيب التفاعل السائل في حدود من ١ إلى ٢٠ ٪ بالوزن والأكثر تفضيلاً من ٤ إلى ١٦ ٪ بالوزن . وكلما زاد تركيز مساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد المثل methyl iodide فإن معدل إنتاج النواتج الثانوية مثل حمض البروبيونيك propionic acid ، و ثاني أكسيد الكربون CO₂ والميثان methane ينخفض على وجه العموم . وأيضاً ، كلما زاد تركيز يوديد المثل methyl iodide ، فيمكن استهلاك عملية الفصل الطوري لطور الماء وطور يوديد المثل methyl iodide في مرحلة استخلاص حامض الخليك acetic acid .

في طريقة الاختراع الحالي فمن المناسب أن يكون عامل حفز catalyst إضافة الكربونيل carbonyl الأيريديوم iridium موجوداً في تركيب التفاعل السائل بتركيز يتراوح من ٤٠٠ إلى ٥٠٠٠ جزء مليون على أساس الأيريديوم iridium ، وتفضيلاً في حدود ٥٠٠ إلى ٣٠٠٠ جزء مليون على أساس الأيريديوم iridium ، والأكثر تفضيلاً في حدود من ٧٠٠ إلى ٣٠٠٠ جزء مليون على أساس الأيريديوم iridium . وفي طريقة الاختراع الحالي ، يزيد معدل تفاعل إضافة الكربونيل carbonyl كلما زاد تركيز الأيريديوم iridium .

ويمكن أن يتضمن عامل الحفز catalyst الأيريديوم iridium في تركيب التفاعل السائل أي مركب يحتوي على الأيريديوم iridium والذي يكون قابلاً للذوبان في تركيب التفاعل السائل . ويمكن أن يضاف عامل الحفز catalyst الأيريديوم iridium إلى تركيب التفاعل السائل الخاص بتفاعل إضافة الكربونيل carbonyl في أي صورة مناسبة تذوب في تركيب التفاعل السائل أو يمكن أن تحول إلى صورة قابلة للذوبان . وتتضمن الأمثلة المركبات المناسبة المحتوية على الأيريديوم iridium والتي يمكن أن تضاف إلى تركيب التفاعل السائل كلوريد الأيريديوم IrCl_3 ، ويوريد الأيريديوم IrI_3 ، وبروميد الأيريديوم IrBr_3 و

Ir_4 ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ، $[\text{Ir}(\text{CO})_2]$ ، $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2\text{I}]_2^- \text{H}^+$ ، $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ ، كلوريد الأيريديوم IrBr_3 ٣٠ ماء ، بروميد ، الأيريديوم IrBr_3 ٣٠ ماء $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$ معدن الأيريديوم iridium metal ، IrO_2 ، IrO_2O_3 ثاني كربونيل أسيثو الأيريديوم ، أسيثات الأيريديوم iridium acetate ، $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAC})_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OAC})]$ وسادس كلورو حامض الايديك hexachloroiridic acid $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ ، ويفضل استخدام المركبات المعقدة الغير محتوية على الكلوريد chloride من الأيريديوم iridium مثل الأسيثات acetates ، والأوكسالات oxalates والأسيثو أسيثات acetoacetates والتي تكون قابلة للذوبان في واحد أو أكثر من مكونات تفاعل إضافة الكربونيل carbonylation السائل مثل الماء والكحول alcohol و/أو الحمض الكربوكسيلي carboxylic acid . والمفضل على وجه الخصوص هو أسيثات

الاريديوم الأخضر green iridium acetate ، والذي يمكن أن يستخدم في حمض الأسيتيك acetic acid أو محلول مائي لحمض الأسيتيك acetic acid .

في طريقة الاختراع الحالي هناك منشط واحد على الأقل موجود اختياريًا في تركيب التفاعل ويفضل أن يتم اختيار المنشطات المناسبة من الروثينيوم ruthenium ، والوزميوم osmium ، والتنجستين tungsten ، الرينيوم rhenium ، والخاصين zinc ، والكادميوم cadmium ، والأنديوم indium ، والجاليوم gallium والزنبق mercury وأكثر تفضيلاً يتم اختيارها من الروثينيوم ruthenium ، والوزميوم osmium . الروثينيوم ruthenium هو أكثر المنشطات تفضيلاً . فإن يكون المنشط موجوداً بكمية مؤثرة حتى الوصول حد ذوبانيته في تركيب التفاعل السائل من مرحلة استخلاص حامض الأسيتيك acetic acid .

ومن المناسب أن يكون المنشط موجوداً في تركيب التفاعل السائل بنسبة مولارية للمنشط إلى الأريديم iridium من [٠,٥ إلى ١٥] : ١ وتركيز المنشط المناسب يكون من ٤٠٠ إلى ٥٠٠٠ جزء في المليون .

ويمكن أن يتضمن المنشط أي مركب مناسب يحتوي على التنشيط حيث يكون ذلك المركب قابلاً للذوبان في تركيب التفاعل السائل . يمكن أن يضاف المنشط إلى تركيب التفاعل السائل الخاص بتفاعل إضافة الكربونيل carbonyl في أي صورة مناسبة تذوب في تركيب التفاعل السائل أو صورة قابلة للتحويل إلى صورة قابلة للذوبان . وتتضمن الأمثلة على المركبات المحتوية على الروثينيوم ruthenium والتي يمكن أن تستخدم كمصادر للمنشط :

ruthenium (III) chloride, ruthenium (III) chloride trihydrate, ruthenium (IV) chloride,

ruthenium (III) bromide, ruthenium metal, ruthenium oxides, ruthenium (III) formate,

$[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3] \cdot \text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$,

tetra(aceto)chlororuthenium(II,III), ruthenium (III) acetate, ruthenium (III) propionate, ruthenium (III) butyrate,

، وهالو كربونيلات الروثينيوم ruthenium halocarbonyls المختلطة ، مثل :

، dichlorotricarbonylruthenium (II) dimer, dibromotricarbonylruthenium (II) dimer

٥ ومركبات الروثينيوم ruthenium العضوية المعقدة الأخرى مثل :

tetrachlorobis (4-cymene)diruthenium(II), tetrachlorobis(benzene)diruthenium(II), dichloro(cycloocta-1,5diene) ruthenium (II) polymer and tris(acetylacetonate)ruthenium (III).

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الأوزميوم osmium والتي يمكن أن

١٠ تستخدم كمصدر للمنشط :

osmium (III) chloride hydrate and anhydrous, osmium metal, osmium tetraoxide, triosmiumdodecacarbonyl, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3] \cdot \text{H}^+$, pentachloro- μ -nitrodiosmium

ومركبات الأوزميوم osmium العضوية المعقدة الأخرى .

١٥ وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الرينيوم rhenium والتي يمكن أن

تستخدم كمصادر للمنشط $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ، $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ، $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ، $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ، وثالث كلوريد الرينيوم ReCl_3 المائي $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$ ، وخامس كلوريد الرينيوم $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ المائي .

وتتضمن الأمثلة على المركبات المحتوية على التنجستين tungsten ، والتي يمكن أن

٢٠ تستخدم كمصادر للمنشط $\text{W}(\text{CO})_6$ ، ورابع كلوريد التنجستين WCl_4 ، وسادس كلوريد

التنجستين WCl_6 ، خامس بروميد التنجستين WBr_5 وثاني يوديد التنجستين WI_2 أو

$C_9H_2W(CO)_3$ وأي مركبات تتجسّين tungsten كلورو - chloro - برومو bromo - أو يودو كربونيل iodo-carbonyl .

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الكاديوم cadmium التي يمكن أن تستخدم أسيتات الكاديوم $Cd(OAc)_2$ ، ويوديد الكاديوم CdI_2 ، بروميد الكاديوم $CdBr_2$ ، وكلوريد الكاديوم $CdCl_2$ وهيدروكسيد الكاديوم $Cd(OH)_2$ واسيتيل أسيتونات الكاديوم cadmium acetylacetonate .

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الزئبق mercury والتي يمكن أن تستخدم كمصادر للمنشط أسيتات الزئبق mercury acetate (I) وكلوريد الزئبق mercury chloride (I) ،

١٠ Examples of suitable mercury-containing compounds which may be used as sources of promoter include $Hg(OAc)_2$, HgI_2 , $HgBr_2$, $HgCl_2$, Hg_2I_2 , and Hg_2Cl_2 .

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الخارصين zinc والتي يمكن أن تستخدم كمصادر للمنشط أسيتات الخارصين $Zn(OAc)_2$ ، وهيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ ، ويوديد الخارصين ZnI_2 ، وبروميد الخارصين $ZnBr_2$ ، وكلوريد الخارصين $ZnCl_2$ ، واسيتيل أسيتونات الخارصين zinc acetylacetonate .

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الجاليوم gallium والتي يمكن أن تستخدم كمصادر للمنشط أسيتيل أسيتونات الجاليوم gallium acetylacetonate ، وأسيتات الجاليوم gallium acetate ، وكلوريد الجاليوم $GaCl_3$ ، وبروميد الجاليوم $GaBr_3$ ، وبروميد الجاليوم GaI_3 ، ويوديد الجاليوم Ga_2Cl_4 ، وكلوريد الجاليوم (II) وهيدروكسيد الجاليوم $Ga(OH)_3$.

وتتضمن الأمثلة على المركبات المناسبة المحتوية على الإنديوم indium والتي يمكن أن تستخدم كمصادر للمنشط أسيتيل الإنديوم acetylacetone وأسيئات الإنديوم indium acetate وكلوريد الإنديوم InCl_3 ، وبروميد الإنديوم InBr_3 ، ويوديد الإنديوم InI_3 ، وهيدروكسيد الإنديوم In(OH)_3 .

٥ يمكن أن يكون أول أكسيد الكربون carbon monoxide المتفاعل نقي أساساً أو يكن أن يحتوي على شوائب خاملة مثل ثاني أكسيد الكربون ، والميثان methane ، و النيتروجين nitrogen والغازات النبيلة noble gases ، والماء والهيدروكربونات البرافينية paraffinic hydrocarbons التي تحتوي على عدد من ذرات الكربون من ذرة واحدة إلى ٤ ذرات . يفضل الاحتفاظ بكمية الهيدروجين hydrogen الموجودة في تغذية أول أكسيد الكربون carbon monoxide وتلك التي تولد في وسط التفاعل بواسطة تفاعل إزاحة الماء - عند تركيز منخفض حيث أن وجود الهيدروجين hydrogen يمكن أن ينتج عنه تكوين نواتج هدرجة . وعلى ذلك ، يفضل أن تتكون في أول أكسيد الكربون carbon monoxide المتفاعل أقل من ١ مول % ، وأكثر تفضيلاً أقل من ٠,٥ مول % و/أو يفضل أن يكون الضغط الجزئي partial pressure للهيدروجين hydrogen في مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonylation أقل من ضغط جزئي ١ بار bar وأكثر تفضيلاً أقل من ٠,٥ بار bar والأكثر تفضيلاً أن يكون أقل من ٠,٣ بار bar . يكون الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في المفاعل reactive في حدود من أكبر من صفر إلى ٧ بار bar ، ومثاليًا من حوالي ٠,٦ بار bar إلى ٧,٥ بار bar .

١٠ من المناسب أن يكون الضغط الكلي لتفاعل إضافة الكربونيل carbonyl في حدود من ١٠ إلى ٢٠٠ بار barg ، وتفضيلاً من ١٥ إلى ١٠٠ بار barg ، والأكثر تفضيلاً من ١٥ إلى ٥٠ بار barg . ومن المناسب أن تكون درجة إضافة الكربونيل carbonyl في حدود من ١٠٠ إلى ٣٠٠ م° ، وتفضيلاً في حدود من ١٥٠ إلى ٢٠٠ م° .

يتم تنفيذ طريقة الاختراع الحالي كعملية مستمرة . يمكن استخلاص حمض الخليك acetic acid الناتج من تركيب التفاعل السائل بسحب البخار و/أو السائل من مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonyl واستخلاص حمض الخليك acetic acid من المادة المسحوبة . ويفضل أن يتم استخلاص حامض الخليك acetic acid من تركيب التفاعل السائل بواسطة السحب المستمر لتركيب التفاعل السائل من مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonyl واستخلاص حمض الخليك acetic acid من تركيب التفاعل السائل المسحوب . بواسطة مرحلة أو أكثر من مراحل الوميض و/أو التقطير التجزيئي والتي فيها فصل حامض الخليك acetic acid عن المكونات الأخرى لتركيب التفاعل السائل مثل عامل الحفز catalyst الايريديوم iridium ، ومساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد الميثيل methyl iodide ، والنشط إذا كان موجوداً ، وأسيئات الميثيل methyl acetate ، والميثانول methanol الغير متفاعل ، والماء وحامض الخليك acetic acid المذيب حيث يمكن أن يعاد تدوير كل تلك المكونات إلى المفاعل reactive للحفاظ على تركيزها في تركيب التفاعل السائل . وللحفاظ على ثبات عامل الحفز catalyst الايريديوم iridium والذي يعاد تدويره إلى مفاعل reactive إضافة الكربونيل carbonyl عند تركيز ٠,٥٪ من الوزن على الأقل .

١٥ يتضمن تركيب التفاعل السائل المفضل على وجه الخصوص نسبة من حوالي ٠,٥ إلى ٢٥٪ بالوزن ماء ، وحوالي ٨٪ بالوزن مساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد الميثيل methyl iodide ، وحوالي ١٥٪ من الوزن مثل أسيئات acetate ، وعامل الحفز catalyst الايريديوم iridium بتركيز يتراوح ما بين ٤٠٠ إلى ٣٠٠٠ جزء في المليون ppm حيث يتم القياس على أساس الايريديوم iridium لإعطاء معدل تفاعل إضافة كربونيل carbonyl في حدود من ٥ إلى ٤٠ مول لتر/ساعة عند درجة حرارة إضافة كربونيل carbonyl حوالي ١٩٠°م وضغط تفاعل ٢٠ إضافة كربونيل carbonyl من ١٦ إلى ٢٤ بارج barg وضغط جزئي لأول أكسيد الكربون carbon monoxide من أكبر من صفر إلى ٧,٥ بار barg ، والمنشط الروثينيوم ruthenium

بتركيز في حدود من ٤٠٠ إلى ٤٠٠٠ جزء في المليون ppm والذي يتم قياسه على أساس الروثينيوم ruthenium لإعطاء نسبة مولارية للروثينيوم ruthenium : الأيريديوم iridium حوالي [٢,٥ إلى ٢,٠] : ١ ويتضمن تركيب الفاعل الذي يكون في حالة اتزان كمية من حامض الخليك acetic acid . ويمكن استخدام تركيزات أعلى أو أقل من عامل الحفز catalyst و/أو درجات حرارة أعلى أو أقل و/أو ضغوط جزئية أعلى أو أقل من أول أكسيد الكربون carbon monoxide للحصول على معدلات أو أقل للتفاعل .

سوف يتم توضيح التفاعل الآن بالرجوع إلى التجارب التالية والتي لا تكون تبعاً للاختراع الحالي لأنها في صورة تشغيلات ، على عكس النظام المستمر . وعلى الرغم من ذلك فإن تجارب التشغيل تعطي توقع مسبب لما يمكن أن يحدث في العملية المستمر . ويتم تضمين تلك التجارب التي يكون فيها تركيز الماء أكبر من ٤,٥٪ بالوزن و/أو لا يكون الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في حدود من أكبر من صفر إلى صفر ٧,٥ بار barg فقط لهدف المقارنة .

شرح مختصر للرسومات :

هناك بيانات موجودة في الأشكال من ١ إلى ٦ حيث :

الشكل ١ عبارة عن مخطط بياني لمعدل التفاعل ضد تركيز الماء عند ٣٠٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات الغير منشطة المحفزة الأيريديوم iridium .

الشكل ٢: عبارة عن مخطط بياني لمعدل التفاعل ضد نسبة الماء عند ١٥٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات الغير منشطة المحفزة الأيريديوم iridium .

الشكل ٣: عبارة عن مخطط بياني لمعدل التفاعل ضد نسبة الماء عند ٣٠٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات المنشطة بالروثينيوم ruthenium المحفزة باليريديوم iridium .

الشكل ٤: عبارة عن مخطط بياني لمعدل التفاعل ضد نسبة الماء عند ١٥٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات المنشطة بالروثينيوم ruthenium المحفزة باليريديوم iridium .

الشكل ٥: عبارة عن مخطط بياني لنسبة انتقائية حامض البروبيونيك ومركباته السفلية ضد عند ٣٠٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات الغير منشطة المحفزة باليريديوم iridium .

الشكل ٦: عبارة عن مخطط بياني لنسبة انتقائية حامض البروبيونيك ومركباته السفلية ضد عند ٣٠٪ مثيل أسيتات methyl acetate - تأثير الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide على التفاعلات المنشطة بالروثينيوم ruthenium المحفزة باليريديوم iridium .

الوصف التفصيلي :

١٥ في تلك التجارب عند ضغط ١٦ بارج barg فقد قدرنا أن الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide يكون تقريباً صفر . وفي ضغط تفاعل كلي أعلى فإن الضغوط الجزئية ترتفع تبعاً له على حساب تركيب السائل حتى الوصول إلى ضغط كلي في المفاعل reactive ٢٤ بارج barg حيث تم التقدير على أن ذلك تناظر لحوالي ٧,٥ بار bar ضغط جزئي لأول أكسيد الكربون carbon monoxide .

في التجارب فإنه يتم التعبير عن معدلات التفاعل كعدد مولات النواتج المتفاعلات التي تنتج أو تستهلك لكل لتر من تركيب المفاعل reactive البارد الغير محتوي على غاز لكل ساعة (مول/لتر/ساعة) . في التجارب فقد تم حساب تركيز المكونات وعلى وجه الخصوص تركيز الماء والمثيل أسيتات methyl acetate methyl acetate ، أثناء تفاعل إضافة الكربونيل carbonyl من تركيب البدء بافتراض أن هناك مول واحد من الماء يستهلك لكل مول من أول أكسيد الكربون carbon monoxide . ولم يسمح بدخول المكونات العضوية إلى الجزء العلوي من المحم الموصل .

الطريقة التجريبية :

تم استخدام محم موصل بسعة ٣٠٠ مل من النوع Hastelloy B2 ومجهز بمقلب مغناطيسي magnetically driven مع دافعات توزيع غاز ، ووعاء كايح ونظام حقن لعامل الحفز catalyst السائل لسلسلة من تجارب إضافة الكربونيل carbonyl عن طريق تشغيلات . تم التزويد بتغذية غازية إلى المحم autoclave من الوعاء الغازي الكايح ، حيث تم التزويد بتلك التغذية الغازية feed gas للاحتفاظ بضغط ثابت داخل المحم الموصل وتم حساب معدل أخذ الغاز (بدرجة من الدقة يعتقد أنها تصل إلى $\pm 1\%$) من معدل تناقض الضغط في الوعاء الكايح .

وفي نهاية التجربة فقد تم تحليل عينات سائلة وغازية من المحم الموصل بواسطة كروماتوجرافية الغاز gas chromatography . ولكل تجربة إضافة كربونيل carbonyl عن طريق التشغيلات فقد تم شحن المحم الموصل مثالياً بـ ١٠ جرام من حامض الخليك acetic acid . وفيما يتعلق بالتفاعلات التي تم تنشيطها بالروثينيوم ruthenium فقد تم شحن المنشط الصلب عند تلك المرحلة . بعد ذلك أغلق المحم وغسل ثلاثة مرات بأول أكسيد الكربون carbon monoxide . وبعد ذلك فقد أضيفت الشحنة السائلة الرئيسية (الماء ، المثيل أسيتات methyl acetate acetate ، وحمض الأسيتيك acetic acid ، و يوديد المثيل methyl iodide)

إلى المحم الموصد عن طريق قمع . بعد ذلك ضغط المحم بواسطة المحم بواسطة أول أكسيد الكربون carbon monoxide حتى الوصول إلى ضغط مناسب (أنظر الجدول أ) وتم التسخين مع التقليب (١٥٠٠ دورة في الدقيقة) إلى ١٩٠ م . وبمجرد الثبات عند درجة الحرارة تلك فقد تمت تغذية كمية صغيرة من أول أكسيد الكربون carbon monoxide مباشرة من الوعاء الكابح لإعطاء ضغط مناسب (أنظر الجدول أ) . بعد ذلك أضيف محلول عامل الحفز catalyst المحتوي على ١,٣٠ جرام من محلول مائي من سادس كلورو حمض الأريديك H_2IrCl_6 والمذاب في حمض الخليك acetic acid وبعد ذلك أضيف الماء من وعاء الحقن باستخدام ضغط مرتفع من أول أكسيد الكربون carbon monoxide . ولقد كان الضغط مرتفعاً (أنظر الجدول أ) بحيث أنه بعد الحقن فقد تم الوصول إلى ضغط التفاعل المرغوب . وبعد عملية حقن عامل الحفز catalyst فقد تم الاحتفاظ بضغط المحم ثابتاً ($\pm ٠,٥$ بارج barg) باستخدام تغذية أول أكسيد الكربون carbon monoxide من الوعاء الكابح.

وبعد انقطاع عملية أخذ الغاز من الوعاء الكابح (بمعنى أنه لا يتم استهلاك أي غاز من الوعاء الكابح لمدة ٦ دقائق) فقد تم فصل المحم عن الإمداد الغازي وبردت محتويات المفاعل reactive إلى درجة حرارة الغرفة . تم تنقيت المحم وتم أخذ عينات من الغازات المنفثة وتم تحليلها . تم تفرغ تركيب التفاعل السائل من المحم وأخذ منه عينة بم تحليلها لتحديد المنتجات السائلة والنواتج الثانوية .

جدول أ

٢٨	٢٢	١٨	١٦	ضغط التفاعل (بارج barg)
٦,٥	٣	١,٣	٠,٥	ضغط درجة حرارة الغرفة (بارج barg)
٢٢	١٦	١٢	١٠	الضغط عند ١٩٠ م (بارج barg)
٤٠	٣٤	٢٦	٢٦	زيادة الضغط عند حقن عامل الحفز catalyst

يتم إعطاء الشحنات المكونة في الجدول ١ . ويتم إعطاء معدلات التفاعل عند ٣٠٪ مثيل أسيتات methyl acetate و ١٥٪ مثيل أسيتات methyl acetate في تركيب التفاعل والانتقائية بالنسبة للمركب السفلي لحمض البروبيونيك propionic acid في الجدول ٢ .

تبين نتائج الشكلين ١، ٢ أنه عند تركيز مثيل أسيتات methyl acetate ٣٠، ١٥٪ في تركيب التفاعل على الترتيب فيما يتعلق بعمليات إضافة الكربونيل carbonyl الغير منشطة ، فإن الضغط الكلي ، وعلى ذلك الضغط الجزئي partial pressure لأن أول أكسيد الكربون carbon monoxide ، يقلان ، وتتحرك القيم العظمى لمعدل التفاعل في الأشكال البيانية التي يتم فيها وضع المعد لصد تركيز الماء إلى التركيز الأقل للماء .

تبين نتائج الشكلين ٣، ٤ نفس التأثير كما في الشكلين ١، ٢ ولكن فيما يتعلق بالنظام المنشط بالروثينيوم ruthenium . ١٠

وتبين نتائج الشكلين ٥، ٦ التأثير المفيد لخفض الضغط الكلي ، وعلى ذلك خفض الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide ، على عملية تكون النواتج الثانوية السائلة ؛ وحمض البروبيونيك propionic acid والمركبات السفلية له يوديد الأثيل methyl iodide و الأثيل أسيتات ethyl acetate . وأيضاً في الشكل ٣ فإن النتائج تبين أنه عند تركيز منخفض للماء (كمثال ١٪) فإن معدل التفاعل يكون تقريباً غير معتمد على الضغط الكلي ، وعلى ذلك يكون غير معتمد على الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide ، والذي يمكن أن يكون مفيداً تحت الظروف التي تقترب من الاستهلاك الكلي لأول أكسيد الكربون carbon monoxide . ١٥

جدول ١ : تركيبات التفاعل (الأوزان بالجرامات)

H ₂ O	AcOH	Catalyst Injection H ₂ IrCl ₆ Solution	Mel	H ₂ O	Main Charge MeOAc	AcOH	Autoclave Charge AcOH	Run
٤,٢١	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٦	-	٦٠,٥٩	٥٣,٣٨	١١,٢١	٠.٩٠٥٩٦
٤,٢٢	٦,٥١	١,٣٠	١٣,٣٦	-	٦٠,٠٣	٥٣,١٢	١١,٤١	١-٠.٩٠٥٩٦
٤,٢٤	٦,٥٠	١,٣١	١٣,٣٣	-	٦٠,٠٠	٥١,٧٨	١٢,٧١	١٠.٥٩٦
٤,٢٥	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٥	-	٥٩,٩٨	٥٣,٨٣	١٠,٦٤	١٣.٥٩٦
٤,٢٢	٥,١٣	١,٣١	١٣,٣٦	-	٦٠,٠٥	٥٤,٠٨	١١,٧٧	١٧.٥٩٦
٤,٣٠	٦,٢٦	١,٣٠	١٣,٣٥	٢,٢٥	٦٠,٤٨	٥١,٥٠	١١,٤٠	١-٢١.٥٩٦
٤,٣١	٦,٥٠	١,٣١	١٣,٣٢	٢,٢٥	٦٠,٤٦	٥٢,٦٣	١٠,٠٢	٢٠.٥٩٦
٤,٣٠	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٥	٢,٢٥	٦٠,٤٨	٥٢,٦٣	١٠,٠٠	١-١٧.٥٩٦
٤,٣٠	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٤	٢,٢٥	٦٠,٤٨	٥٢,٦٣	١٠,١٥	٢١.٥٩٦
٥,٠٠	٦,٥١	١,٣٠	١٣,٣٦	٣,٩٦	٦٠,٠٦	٥٠,٦٤	٩,٥١	١٥.٥٩٦
٥,٠٠	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٢	٣,٩٦	٦٠,٦٠	٥٣,٠٣	٧,١٥	١٤.٥٩٦
٥,٠١	٦,٥٢	١,٣٠	١٣,٣٥	٣,٩٦	٥٩,٩٦	٥٢,٥٥	٧,٥٨	١٦.٥٩٦
٥,٠٠	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٦	٣,٩٦	٥٩,٩٩	٥٠,٦٤	٩,٥١	١٧.٦٩٦
٤,٥٢	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٧	٦,١٦	٦٠,٥٢	٤٧,٣٠	١٠,٠٠	٠.٦٠٨٩٦
٤,٥٥	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٤٣	٦,٢٤	٦٠,٥١	٤٧,٣٠	٩,٩٩	١٢.٨٩٦
٤,٥١	٦,٩٩	١,٣٠	١٣,٣٧	٦,١٩	٦٠,٥٢	٤٧,٣٤	٩,٩٩	١٣.٨٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٩	٧,٥٥	٦٠,٠٠	٤٦,٣٤	١٠,٠٠	٠.٣٠٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٨	٧,٥٥	٦٠,٠٥	٤٦,٣٧	١٠,٠٠	٠.٤٠٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٣٨	٧,٥٦	٦٠,٠٤	٤٦,٣٧	١٠,٠٢	١٧.٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٢	١,٣١	١٣,٤٢	١٠,٢٤	٦٠,٥٠	٤٣,٣٠	١٠,٠٧	٢٥.٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٤٢	١٠,٢٣	٦٠,٥٠	٤٣,٣٠	١٠,٠٥	٢٦.٧٩٦
٤,٥١	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٨	١٤,٥١	٦٠,٥٢	٣٩,٩٧	١٠,٠٣	٢٣.٥٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٣٨	١٤,٥١	٦٠,٤٨	٣٩,٩٩	١٠,١٠	٠.٥٠٦٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٧	١٣,٩٠	٦٠,٤٧	٣٩,٥٢	١٠,١٠	١٤.٦٩٦

* يحتوي محلول سادس كلورو حمض الاريديك H₂IrCl₆ في الماء ٢٤,٣٩٪ ايريديوم iridium

بقية جدول ١ :

H2O	AcOH	Catalyst Injection H2IrCl6 Solution	Mel	H2O	Main Charge MeOAc	AcOH	Ru(CO)4I2	Autoclave Charge AcOH	Run
٤,٢٦	٦,٥٠	١,٣١	١٣,٣٧	-	٦٠,٠٣	٥١,٧٢	١,٦٩	١١,٠٢	٢٧.٦٩٦
٤,٢٦	٦,٥٠	١,٣١	١٣,٣٦	-	٦٠,٠٠	٥١,٧٦	١,٦٩	١١,٠٠	٢٦.٦٩٦
٤,٢٨	٦,٥٢	١,٣١	١٣,٣٦	-	٦٠,١٢	٤٩,١٣	١,٦٩	١٣,٦٠	٢٨.٦٩٦
٤,٣٠	٦,٥٢	١,٣١	١٣,٣٦	٢,٢٦	٦٠,٥٠	٥١,٠٠	١,٦٩	١٠,٠١	٠.٤٦٩٦
٤,٣٠	٦,٩٤	١,٣٠	١٣,٣٠	٢,٢٦	٦٠,٤٨	٥١,٥١	١,٦٩	١٠,٠١	٠.٣٠٦٩٦
٤,٢٩	٦,٠٢	١,٣٠	١٣,٣٤	٢,٢٦	٦٠,٤٨	٥١,٢٤	١,٦٩	١٠,١٥	٣.٠٥٩٦
٥,٠٠	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٤٠	٣,٩٦	٦٠,٠٣	٥١,٣٤	١,٦٩	٧,١٥	١٢.٦٩٦
٥,٠١	٦,٥٠	١,٣٠	١٣,٣٩	٣,٩٦	٦٠,٠٥	٥١,٣٤	١,٦٩	٧,١٥	٠.٧٠٦٩٦
٥,٠٠	٦,٥٠	١,٣٤	١٣,٤٣	٣,٩٨	٦٠,٠٥	٥١,٣٧	١,٦٩	٧,١٥	١١.٦٩٦
٤,٧٦	٤,١٥	١,٣١	١٣,٦٦	٧,٣٧	٦٠,٤٣	٤٥,٣٨	١,٦٩	١٣,٦٣	٠.٢٠٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٩	٧,٥٤	٦٠,٠٠	٤٤,٦٨	١,٦٩	١٠,٠٢	٠.٥٠٧٩٦
٤,٥١	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٤٠	٧,٥٥	٦٠,٠٠	٤٤,٧٢	١,٦٩	١٠,٠٢	٠.٨٠٧٩٦
٤,٥٣	٧,٠٥	١,٣١	١٣,٣٥	٩,٤٦	٦٠,٥١	٤٢,٥٥	١,٦٩	٩,٩٩	١٤.٨٩٦
٤,٥٠	٧,٠١	١,٣٠	١٣,٣٤	٩,٤٤	٦٠,٥٠	٤٢,٤٨	١,٦٩	١٠,٠٥	١٩.٧٩٦
٤,٥٢	٧,٠٢	١,٣١	١٣,٣٠	٩,٤٢	٦٠,٥١	٤٢,٤٩	١,٦٩	٩,٩٩	١٦.٨٩٦
٤,٥٠	٧,٠١	١,٣١	١٣,٤١	١٠,٨١	٦٠,٥٠	٤٠,٩٥	١,٦٩	١٠,٠٥	١٢.٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٤٠	١٠,٨٠	٦٠,٤٩	٤٠,٩٥	١,٦٩	١٠,٠٦,٢٠.٦	٠.٩٠٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٣	١,٣١	١٣,٤٢	١٠,٨١	٦٠,٦٠	٤٠,٩٥	١,٦٩	١٠,٠٥	١٨.٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠١	١,٣٢	١٣,٤٤	١٢,٣١	٦٠,٥٠	٣٩,٣٥	١,٦٩	١٠,٠٥	١١.٧٩٦
٤,٥٠	٧,٠٢	١,٣٢	١٣,٤٥	١٢,٣١	٦٠,٥٠	٣٩,٩٥	١,٦٩	١٠,٠٥	١٥.٧٩٦
٤,٤١	٧,٠٠	١,٣١	١٣,٣٨	١٢,٤١	٦٠,٥٠	٣٩,٩٤	١,٦٩	١٠,٠٠	٢٤.٧٩٦
٤,٥٠	٥,٣١	١,٣٠	١٣,٣٦	١٣,٩١	٦٠,٤٧	٣٩,٥٢	١,٦٩	١٠,٥٥	١٨.٦٩٦
٤,٥١	٥,٣١	١,٣١	١٣,٣٦	١٤,٥٠	٦٠,٤٩	٣٨,٤٢	١,٦٩	١٠,٥٦	١٦.٧٩٦
٤,٦٠	٦,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٣	١٤,٧١	٦٠,٥٣	٢٩,٤٠	١,٦٩	١٩,٩	٢٠.٦٩٦
٤,٥٠	٧,٠٠	١,٣٠	١٣,٣٥	١٤,٥٠	٦٠,٤٨	٣٨,٢٩	١,٦٩	١٠,٢	٢١.٦٩٦

• يحتوي محلول سادس كلورو حمض الأريديديك H₂IrCl₆ في الماء ٢٤,٣٩٪ اريديوم

iridium

جدول ٢ :

تجارب الاريديوم فقط iridium

% selectivity to propionic acid and it's precursors	Rate (mol/ l . hr) @ 15% MeOAc	Rate (mol/ l . hr) @ 30% MeOAc	Reaction pressure (barg)
٠,٤٨		٦,٣١	٢٨ ٠.٩.٥٩٦
٠,٥١		٥,٩٥	٢٨ ١-٠.٩.٥٩٦
٠,٤٠		٩,٩٦	٢٢ ١.٠.٥٩٦
٠,٣٢		٦,٣٣	١٨,٢ ١٣.٥٩٦
٠,٢٢		١٤,٨٣	١٦,٤ ١٧.٥٩٦
٠,٤٨		١٥,٢٢	٢٨ ١-٢١.٥٩٦
٠,٤١		٨,٢٥	٢٢ ٢.٠.٥٩٦
٠,٢٨		٢٠,١٨	٢٨ ١-١٧.٥٩٦
٠,١٧		١٤,٢٥	٧. ٢١.٥٩٦
٠,٤٤	٥,٣٢	٢١,٠٠	٢٨ ١٥.٥٩٦
٠,٣١	٣,٣٤	٢٢,٥٣	٢٢ ١٤.٥٩٦
٠,٢١	٨,٥٩	١٩,٤٠	١٨,٥ ١٦.٥٩٦
٠,١٦	٤,٨٨	٨,٠٠	١٦,٨ ١٧.٦٩٦
٠,٤٠	٠,٢٨	٢٠,٩٩	٢٨ ٠.٦.٨٩٦
٠,٣٢	٠,١٣	٦,٠٣	٢٢ ١٢.٨٩٦
٠,٢٢	٩,٦٣	٠,٦٢	٢٢ ١٣.٨٩٦
٠,٥٢	١١,٥٢	٢٢,٣٢	٢٨ ٠.٣.٧٩٦
٠,٣٤	١١,٨٧	١٩,٢٦	٢٢ ٠.٤.٧٩٦
٠,٠٢	٩,٢٤	١٣,٥٦	١٨ ١٧.٧٩٦
٠,٦٠	١١,٩٨	١٨,٧٣	٢٨ ٢٥.٧٩٦
٠,٤٦	١٠,٦٤	١٦,٤٠	٢٢ ٢٦.٧٩٦
٠,٢٠	١١,٣٨	١٤,٨٣	٢٨ ٢٣.٥٩٦
٠,١٨	٩,٤٩	١١,٦٨	٢٢ ٠.٥.٦٩٦
٠,١٤	٧,٠٣	٧,٤٧	١٩ ١٤.٦٩٦
٠,٢٩		١٦,٥٠	٢٨ ٢٧.٦٩٦
٠,٢٤		١٨,٥٨	٢٢ ٢٦.٦٩٦
٠,١٩		١٨,٣٨	١٨,٠ ٢٨.٦٩٦

٠,٣٦		٢٢,٨٣	٢٨ .٤.٦٩٦
٠,٣٠		٢٢,٥٤	٢٢ .٣.٦٩٦
٠,٢١		٢٢,٠٠	١٨,٠ ٣٠.٥٩٦
٠,٢١		٢٣,١٩	١٨,٠ ٣١.٥٩٦
٠,٢٩	٦,٤٤	٣٣,٥٤	٢٨ ١٢.٦٩٦
٠,٢٩	٧,١٩	٣٢,٣٩	٢٢ .٧.٦٩٦
٠,١٩	١٠,٦٤	٢٦,٢١	١٨,٢ ١١.٦٩٦
٠,٣٦	٢٠,٩٣	٣٨,٤٧	٢٨ .٢.٧٩٦
٠,٢٧	٢٠,٥٠	٣٤,٦١	٢٢ .٥.٧٩٦
٠,٢٠	١٨,٤٨	٢٣,٢٩	١٨ .٨.٧٩٦
٠,٤٦	٢٧,٦١	٣٨,٢٣	٢٨ ١٤.٨٩٦
٠,٢٦	٢٦,٥٩	٣٤,٦٥	٢٢ ١٩.٧٩٦
٠,١٩	١٩,٠٩	١٦,٩١	١٢ ١٦.٨٩٦
٠,٤١	٢٤,٩٧	٣٣,٦٤	٢٨ ١٢.٦٩٧
٠,٢٦	٢٧,٥١	٢٨,٤٦	٢٢ .٩.٧٩٦
٠,١٨	١٨,٣٨	١٧,٩١	١٨ ١٨.٧٩٦
٠,٢٦	٢٤,٤٧	٢٨,٠٨	٢٨ ١١.٧٩٦
٠,٣٧	٢١,٦٨	٢٧,٧٤	٢٨ ١٥.٧٩٦
٠,٢١	٢١,٩٣	٢٢,٢٦	٢٢ ٢٤.٧٩٦
٠,٢٧	٢٢,٠٣	٢٥,٤٠	٢٨ ١٨.٦٩٦
٠,٣٠	٢١,٦٥	٢٣,٧٧	٢٨ ١٦.٧٩٦
٠,١٢	١٦,٨٦	١٥,٠٨	٢٢ ٢٠.٦٩٦
٠,١٠	١١,٢٠	٩,١٨	١٨,٠ ٢١.٦٩٦

(على أساس الكمية المستهلكة من المثيل أسيتات methyl acetate والمركبات السلفية هي يوديد الاثيل ethyl iodide وأسيتات الاثيل ethyl acetate) .

عناصر الحماية

- ١ - طريقة لإنتاج حامض خليك acetic acid تتضمن : (١) التغذية المستمرة
- ٢ continuously fedis للميثانول methanol و/أو مشتق نشط reactive derivative
- ٣ منه و/أو أكسيد الكربون carbon monoxide إلى مفاعل reactive إضافة
- ٤ كربونيل carbonyl يحتوي على تركيب تفاعل سائل يتضمن عامل حفز catalyst
- ٥ إضافة كربونيل carbonyl يحتوي على أيريديم iridium ويوديد الميثيل methyl
- ٦ iodide كمساعد لعمل الحفز co-catalyst ، وتركيز قليل جداً من الماء ، وحامض
- ٧ الأسيتيك acetic acid ، والميثيل أسيتات methyl acetate methyl acetate ،
- ٨ ومنشط واحد اختياري على الأقل ، (٢) كربنة carbonylation / (إضافة الكربونيل
- ٩ carbonyl) للميثانول methanol و/أو المشتق النشط reactive derivative منه
- ١٠ بواسطة أول أكسيد الكربون carbon monoxide في تركيب التفاعل السائل لإنتاج
- ١١ حمض الخليك acetic acid ؛ و(٣) استخلاص حمض الخليك acetic acid من
- ١٢ تركيب التفاعل السائل ، حيث يتم الحفاظ باستمرار على الشروط التالية : (أ) في
- ١٣ تركيب التفاعل السائل لا يتخطى تركيز الماء ٤,٥٪ من الوزن ، و(ب) في المفاعل
- ١٤ reactive يتراوح الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon
- ١٥ monoxide من أكبر من صفر إلى ٧,٥ بار bar .

- ١ - ٢ طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ١ ، والتي فيها يتم الاحتفاظ باستمرار
- ٢ في تركيب التفاعل السائل خلال اتجاه سير التفاعل بتركيز ماء لا يتخطى ٣٪ من
- ٣ الوزن .

- ١ -٣- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ١ ، أو عنصر الحماية رقم ٢ والتي
- ٢ فيها يتم الاحتفاظ باستمرار في تركيب التفاعل السائل خلال اتجاه سير التفاعل
- ٣ بتركيز ماء لا يتخطى ٣٪ من الوزن .

- ١ -٤- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ٣ ، حيث يتم الاحتفاظ باستمرار في
- ٢ تركيب التفاعل السائل خلال اتجاه سير التفاعل بتركيز ماء لا يتخطى ٥,٥ من
- ٣ الوزن على الأقل .

- ١ -٥- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة حيث يتم الاحتفاظ باستمرار
- ٢ في تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بالمثل أسيتات methyl acetate عند
- ٣ تركيز في حدود من ٥ إلى ٥٠٪ بالوزن .

- ١ -٦- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ٥ ، حيث يتم الاحتفاظ باستمرار في
- ٢ تركيب التفاعل ٢ السائل خلال مسار التفاعل بالمثل أسيتات methyl acetate
- ٣ عند تركيز في حدود من ٢ إلى ٥٠٪ بالوزن .

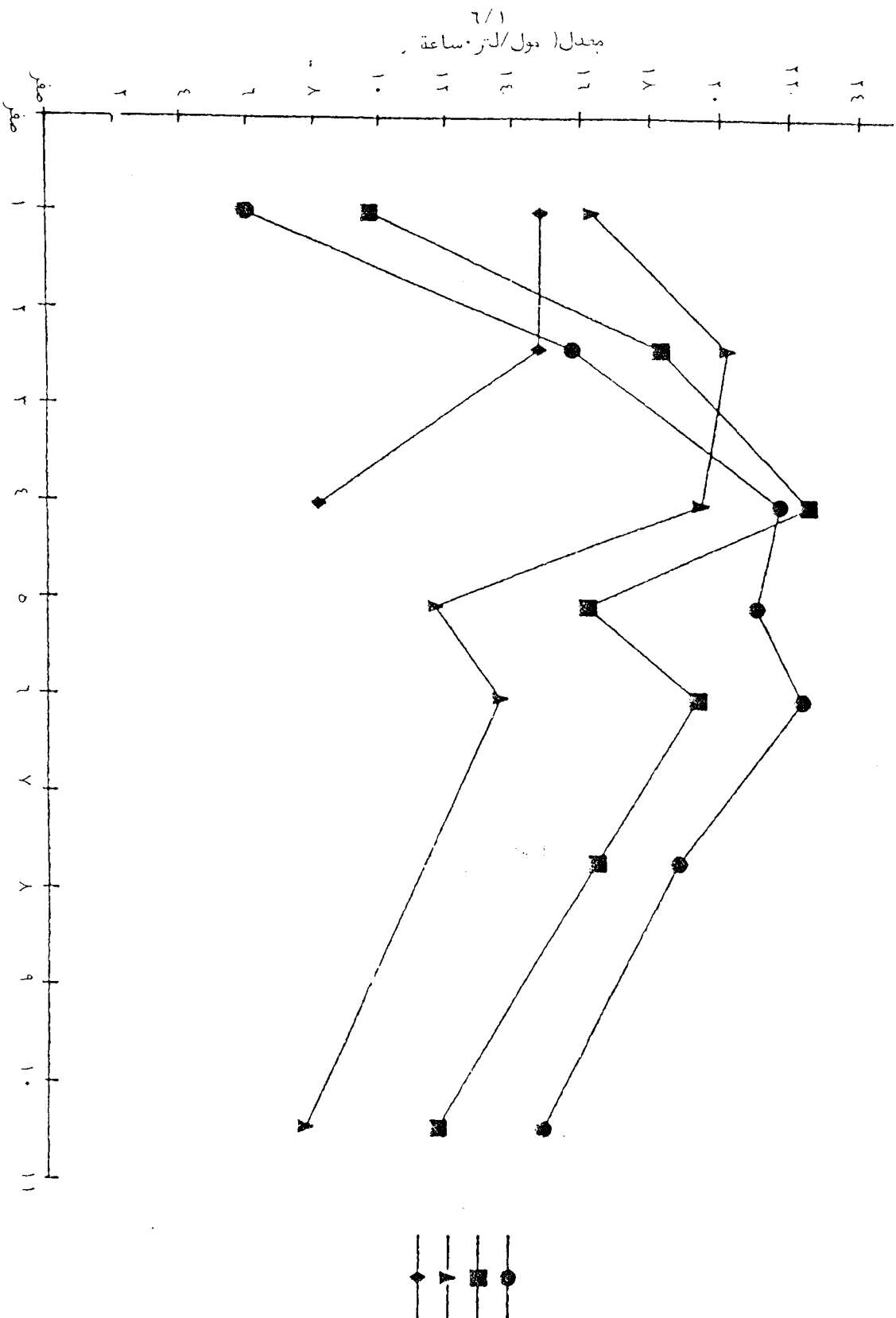
- ١ -٧- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ٦ ، حيث يتم الاحتفاظ باستمرار في
- ٢ تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بالمثل أسيتات methyl acetate عند
- ٣ تركيز في حدود من ٥ إلى ٤٠٪ بالوزن .

- ١ -٨- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ٧ ، حيث يتم الاحتفاظ باستمرار في تركيب
- ٢ التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بالمثل أسيتات methyl acetate عند تركيز
- ٣ في حدود من ١٠ إلى ٤٠٪ من الوزن .

- ٩- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة حيث يتم الاحتفاظ باستمرار
في تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بالمثل أسيتات methyl acetate عند
تركيز في حدود من ٥ إلى ٤٠٪ بالوزن .
- ١٠- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة حيث يكون عامل حفز
catalyst إضافة الكربونيل carbonyl الاريديوم iridium موجوداً في تركيب التفاعل
السائل عند تركيز في حدود من ٤٠٠ إلى ٥٠٠٠ جزء في المليون .
- ١١- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة حيث يكون عامل حفز
catalyst إضافة الكربونيل carbonyl الاريديوم iridium موجوداً في تركيب التفاعل
السائل في حدود من ٧٠٠ إلى ٣٠٠٠ جزء في المليون .
- ١٢- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة حيث يتم اختيار منشط
واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من الروثينيوم ruthenium ، والأوزميوم
osmium ، والرينيوم rhenium ، والتنجستن tungsten .
- ١٣- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية ١١ حيث تكون النسبة المولارية molar
للمنشط promoter : الاريديوم iridium [٠,٥ إلى ١٥] : ١ .
- ١٤- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة والتي فيها يتم الاحتفاظ
باستمرار في تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بضغط جزئي partial
pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في حدود من ٠,٦ إلى ٧,٥
بار bar .

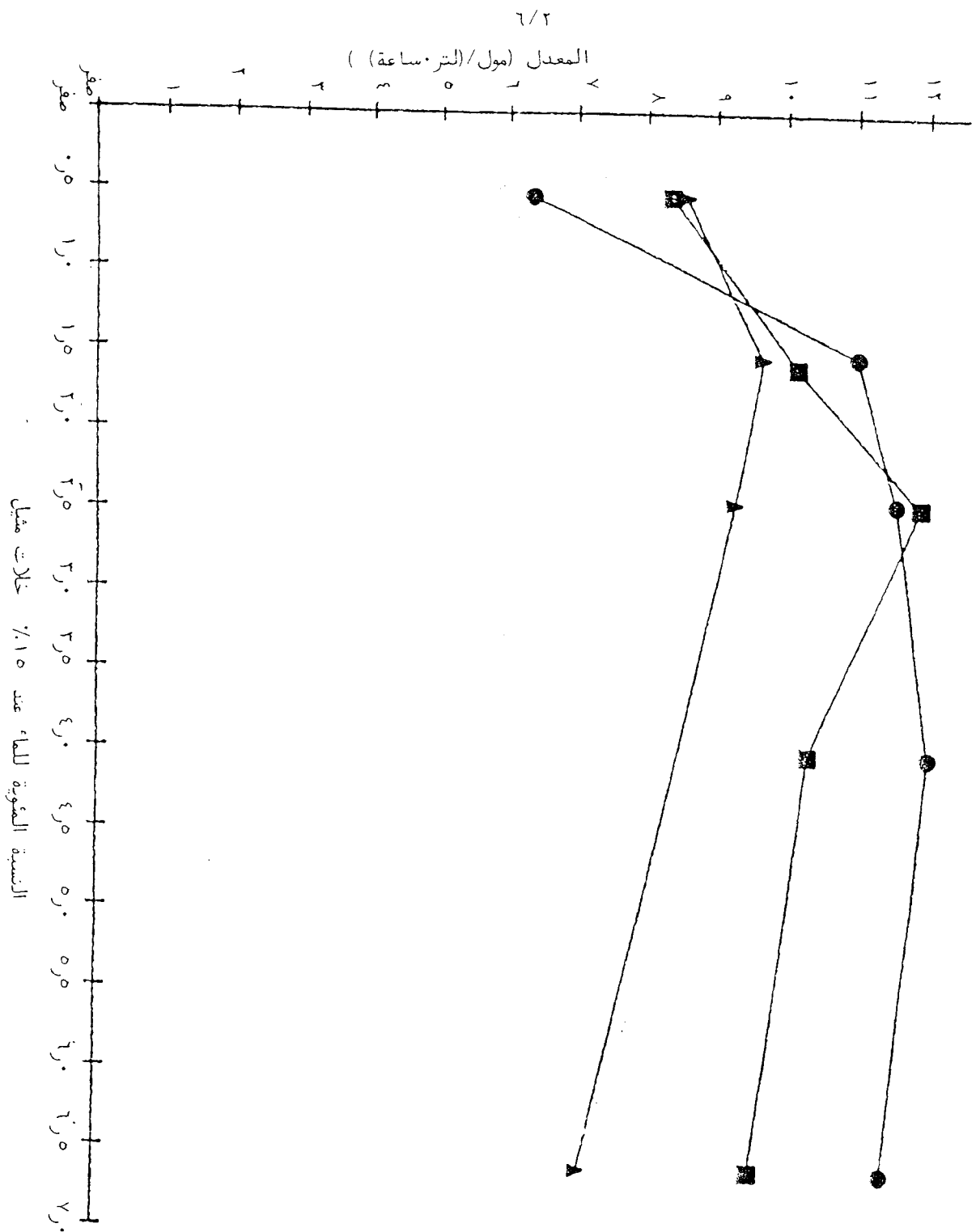
- ١ ١٥- طريقة كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة والتي فيها يتم الاحتفاظ
- ٢ باستمرار في تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بضغط جزئي partial
- ٣ pressure للهيدروجين hydrogen أقل من ٣ بار bar .
- ١ ١٦- طريقة كما ذكر في عنصر الحماية رقم ١ ، والتي فيها يتم الاحتفاظ باستمرار
- ٢ في تركيب التفاعل السائل خلال مسار التفاعل بنسبة من حوالي ٠,٥ إلى ٢,٥ ٪ من
- ٣ الوزن ماء ، وحوالي ٨ ٪ بالوزن مساعد عامل الحفز co-catalyst يوديد الميثيل
- ٤ methyl iodide ، وحوالي ١٥ ٪ ميثيل أسيتات methyl acetate ، وعامل الحفز
- ٥ catalyst الأيريديوم iridium بتركيز في حدود من ٤٠٠ إلى ٣٠٠٠ جزء في
- ٦ المليون ppm ، والروثينيوم ruthenium المنشط بتركيز في حدود من ٤٠٠ إلى
- ٧ ٤٠٠٠ جزء في المليون ppm ويتضمن تركيب التفاعل عند الاتزان كمية من
- ٨ حامض الخليك acetic acid .

معدل التفاعل مقابل النسبة المئوية لتأثير الماء
للتفاعلات المحفزة بالابرديم



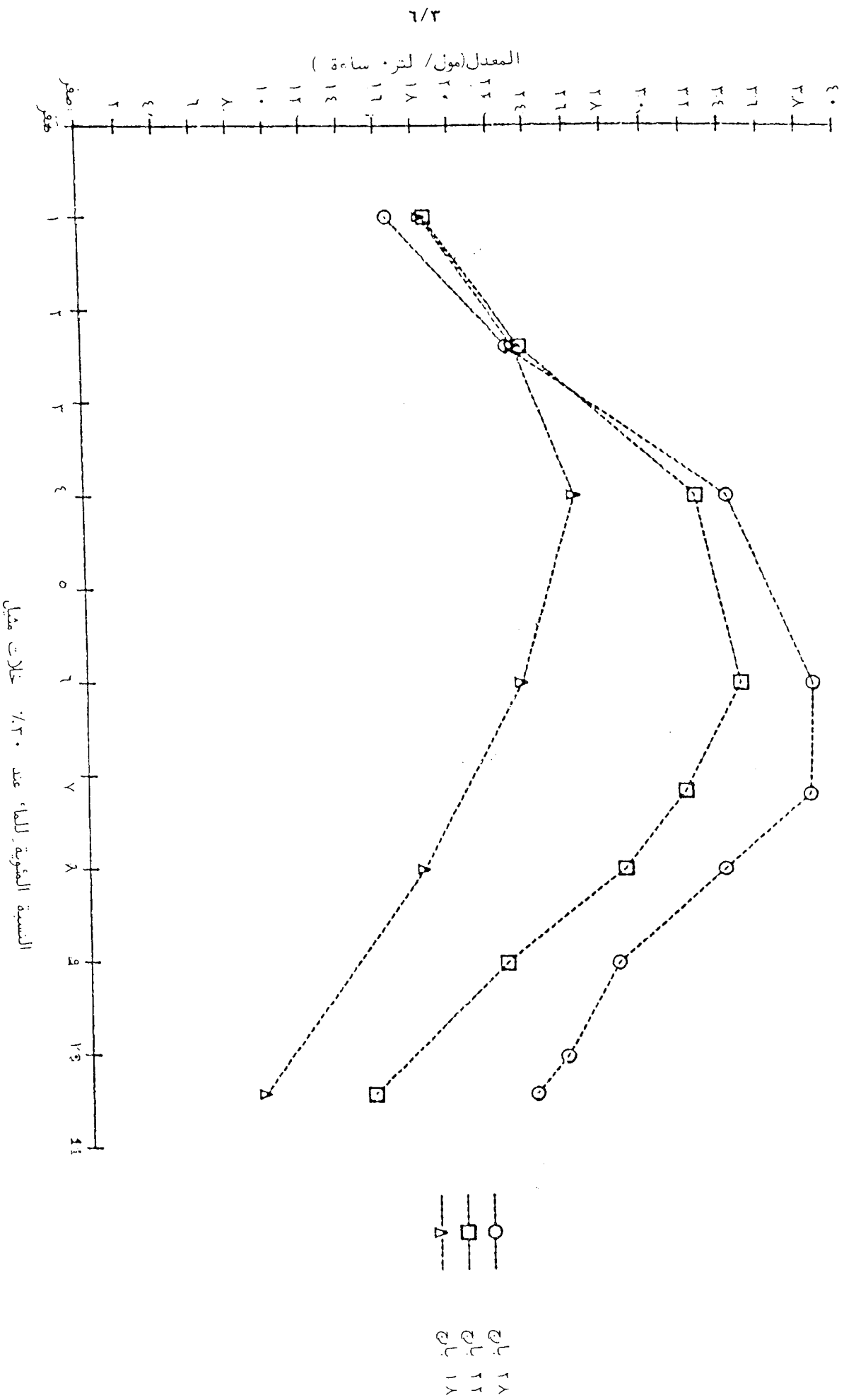
معدل التفاعل مقابل النسبة المئوية للماء ، تأثيراً

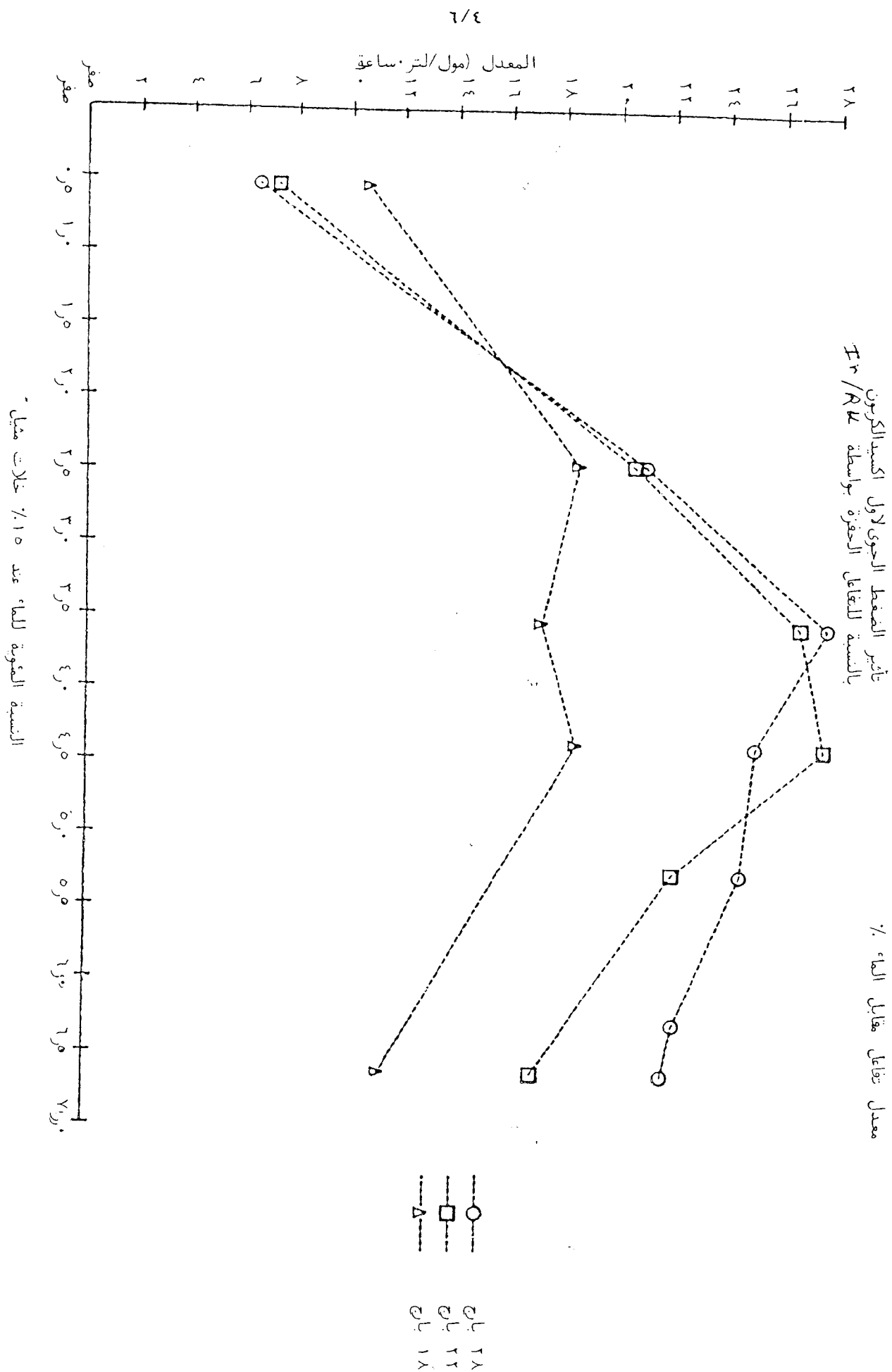
شكل ٢

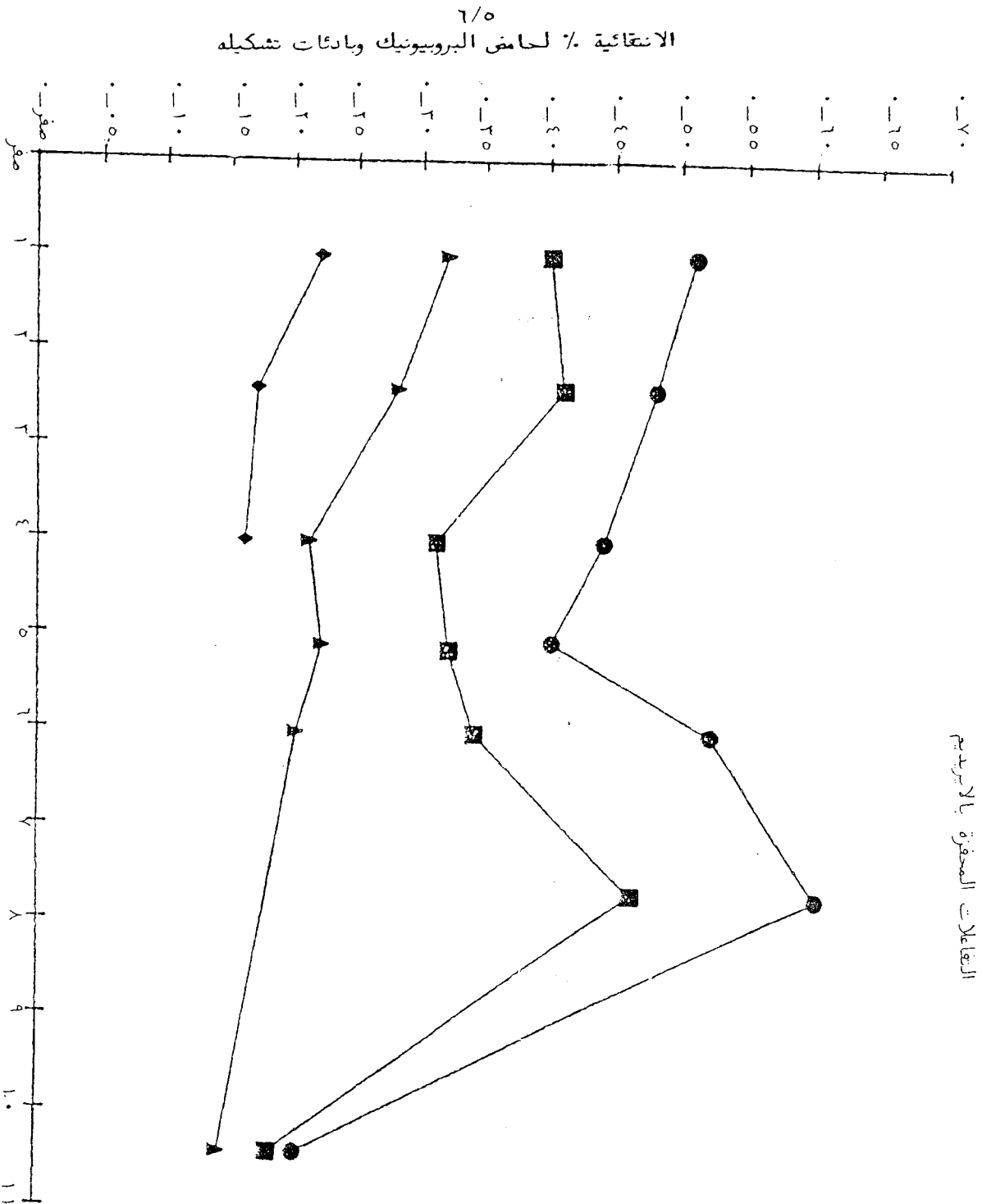


● ٢٨ باح
■ ٢٢ باح
▲ ١٩-١٨ باح

معدل التفاعل الكربونيلي مقابل النسبة المئوية للمعطر الحرجي
لاول اكسيد الكربون بالنسبة للتفاعلات المحفزة بواسطة







٢٨ ساعة (●)
٢٢ ساعة (■)
١٩-١٨ ساعة (▲)
١٧-١٦ ساعة (◆)

انتاج حامض البروبيونيك بالنسبة
للتفاعلات المحفزة بواسطة Fe^{2+}/Fe^{3+}

