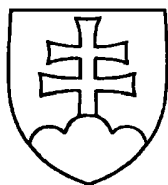


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1527-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

**C 01 G 55/00,
B 01 J 23/46**

- (22) Dátum podania: 09.12.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 93 14844
(32) Dátum priority: 10.12.93
(33) Krajina priority: FR
(43) Dátum zverejnenia: 11.07.95
(86) Číslo PCT:

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

(72) Pôvodca vynálezu: Nobel Dominique, Fontaines/Saint/Martin, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy roztoku na báze irídia, takto získaný roztok a použitie tohto roztoku ako katalyzátora**

(57) Anotácia:

Aspoň jeden oxid alebo hydroxid irídia, ktorý môže ale nemusí byť hydratovaný alebo ich zmes v kvapalnej fáze sa za prítomnosti rozpúšťadla zmieša s kyselinou jodovodíkovou alebo so zlúčeninou schopnou uvoľniť kyselinu jodovodíkovú v takom množstve, aby pomer počtu mólov kyseliny jodovodíkovej k počtu mólov irídia bol 1 až 100. Roztok na báze irídia, sa používa ako katalyzátor pre karbonylačné reakcie nasýtených alebo nenasýtených lineárnych alebo rozvetvených alebo cyklických uhľovodíkov.

Spôsob prípravy roztoku na báze irídia, takto získaný roztok a použitie tohto roztoku ako katalyzátora.

Oblasť techniky

Vynález sa týka prípravy roztoku na báze irídia, takto získaného roztoku a použitia takto získaného roztoku ako katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Irídium je veľmi dobre známy katalyzátor, ktorý sa používa pri mnohých typoch reakcií. Ako príklad je možné uviesť použitie katalytických systémov na báze irídia pri karbonylačných reakciách zlúčenín typu alkoholov, éterov alebo esterov karboxylových kyselín, ktoré sa uskutočňujú za účelom získania najmä karboxylových kyselín alebo anhydridov karboxylových kyselín. Tiež je známe použitie irídia ako katalyzátora pri hydroformylačných reakciách olefínov, ktoré produkujú aldehydy. Tento typ katalyzátora sa môže tiež použiť pri výrobe kyseliny octovej izomeráciou metylformiátu alebo môže byť alternatívne použitý pri reakciách vodného plynu.

Pokiaľ sa jedná o prípravu karboxylových kyselín karbonyláciou v patente US 3,772,380 je uvedené použitie katalytického systému, ktorý existuje v rozpustnej alebo nerozpustnej forme v reakčnom prostredí. Tento katalytický systém používa irídium, ktoré sa môže zlúčiť s halogénom, alebo kovalentným halogenidom, napríklad alkylhalogenidom. Irídium sa do reakčnej zmesi môže zaviesť buď priamo vo forme zlúčeniny obsahujúcej halogén alebo vo forme dvoch separátnych zlúčenín, ktoré predstavujú prekurzory finálnej zlúčeniny, ktorá obsahuje irídium a halogén.

Pri uskutočňovaní spôsobu opísaného v uvedenom patente v priemyselnom rozsahu, najmä v súvislosti s katalýzou uskutočňovanou v homogénnej fáze, je možné pozorovať mnoho nevý-

hod. Väčšina zlúčenín uvedených v uvedenom patente nie je priemyselne dostupná a ich syntéza je veľmi zložitá a drahá. Okrem toho môžu tieto zlúčeniny obsahovať zložky, ktoré sú nevyhovujúce pre použitý reakčný systém a predstavujú riziko zamorenia reakčného prostredia alebo môžu rušiť priebeh reakcie.

V uvedenom patente US je tiež uvedená možnosť použitia pevných zlúčenín a priame použitie týchto zlúčenín v reakčnom prostredí. Takýto postup však nie je bežný v priemyselnej praxi. V skutočnosti tento postup zahrňuje iniciačnú reakčnú periódu (málo produktívnu), zodpovedajúcu dobe potrebnej na získanie finálneho rozpustného katalyzátora. To môže byť tiež príčinou inhibície katalyzátora alebo alternatívne príčinou produkcie vedľajších produktov.

Pokiaľ sa jedná špecificky o zlúčeniny, ktoré obsahujú irídium a kyslík v uvedenom patente sa neuvádzajú procesné podmienky, pri ktorých sa môžu uvedené zlúčeniny rozpustiť pri vzniku homogénneho roztoku katalyzátora v reakčnej zmesi.

Cieľom vynálezu je eliminovať vyššie uvedené nevýhody. V rámci vynálezu je opísané získanie roztoku, ktorý obsahuje irídium a ktorý sa môže použiť v priemyselnom rozsahu t. j. ktorý nevyžaduje zavedenie série zložitých a/alebo nákladných stupňov ani použitie reakčných zložiek, ktoré nie sú komerčne dostupné.

Vynález ďalej umožňuje riešiť na jednej strane problém rozpúšťania zlúčenín, ktoré obsahujú irídium a kyslík a na druhej strane ich konverziu na účinné zlúčeniny.

Je veľmi dobre známe, že tento typ zlúčenín sa veľmi ťažko rozpúšťa najmä v kyselinách a že tieto zlúčeniny sú nerozpustné v zmesiach ako sú lúčavka kráľovská a tiež bezvodý oxid iridičitý.

A naostatok vynález umožňuje získať roztok, ktorý sa môže použiť priamo ako katalyzátor a ktorý je rovnako účinný ako sú

známe katalyzátory za identických podmienok pričom nemá v priebehu jeho použitia vyššie uvedenú iniciačnú periódu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy roztoku na báze irídia, ktorého podstata spočíva v tom, že sa aspoň jeden oxid irídia alebo hydroxid irídia, ktorý môže alebo nemusí byť hydratovaný zmieša v kvapalnej fáze za prítomnosti rozpúšťadla s kyselinou jodovodíkovou alebo zlúčeninou schopnou uvoľniť kyselinu jodovodíkovú v takom množstve, aby pomer počtu mólov kyseliny jodovodíkovej a počtu mólov irídia bol 1 až 100.

Vynález sa ďalej týka roztoku na báze irídia, ktorý sa môže byť získaný uvedeným spôsobom.

Vynález sa tiež týka použitia vyššie uvedených roztokov na báze irídia ako katalyzátorov.

Ostatné výhody a charakteristiky vynálezu budú jednoznačne zrejmé z nasledujúcej časti opisu a pripojených príkladov uskutočnenia.

Okrem toho ako už bolo uvedené vyššie, spočíva spôsob podľa vynálezu v tom, že sa irídiová zlúčenina v kvapalnej fáze zmieša s kyselinou jodovodíkovou alebo zlúčeninou schopnou uvoľniť kyselinu jodovodíkovú, pričom uvedená irídiová zlúčenina sa vyberie z množiny, ktorá zahrňuje oxidy alebo hydroxidy irídia, ktoré môžu ale nemusia byť hydratované a ktoré sa použijú samostatne alebo v zmesi.

Špecificky sa pohybuje oxidačný stupeň irídia medzi III a IV.

Pre použitie pri spôsobe podľa vynálezu sú vhodné nasledujúce zlúčeniny: $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $\text{IrO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kde x znamená 0 až 10 a y 0 až 5.

Zoznam irídiových zlúčenín, ktoré sú vhodné pre použitie v rámci vynálezu sa samozrejme neobmedzuje na vyššie uvedené zlúčeniny aj keď výhoda týchto zlúčenín spočíva v tom, že sú komerčne dostupné. V dôsledku toho sú pre použitie v rámci vynálezu vhodné všetky irídium obsahujúce zlúčeniny a ktoré obsahujú kyslík prípadne molekuly vody.

Oxidy a hydroxidy irídia sa používajú v práškovej forme.

S výhodou sa používa prášok, v ktorom veľkosť častíc je menšia ako 300 nm. Je potrebné uviesť, že zlúčeniny, v ktorých sú častice väčšie ako je táto hodnota sa môžu v rámci vynálezu tiež použiť. Z hľadiska kinetiky je výhodné pri použití uvedených zlúčenín v rámci vynálezu tieto zlúčeniny pomlieť. Zistilo sa tiež, že použitie oxidov a/alebo hydroxidov irídia, ktoré môžu ale nemusia byť hydratované s kyselinou jodovodíkovou v kvapalnej fáze za prítomnosti rozpúšťadla umožňuje získať roztok, v ktorom sa nachádza aspoň 20 %, výhodne 40 % východiskového použitého irídia v rozpustnej forme.

Skutočnosť, že použité irídium v rámci spôsobu podľa vynálezu nie je vo forme roztoku nepredstavuje žiadny problém. Hlavným cieľom väčšiny priemyselných procesov nie je dosiahnutie čo možno najväčšieho výťažku, ale nájdenie kompromisu medzi produktivitou a výťažkom. V tomto špecifickom prípade znamená použitie aspoň 20 %, s výhodou až 40 % použitého irídia v rozpustnej forme kompromis, pretože je známe, že irídium, ktoré zostane v pevnej nerozpustnej forme, môže recyklovať v priebehu nasledujúcej produkčnej etapy.

Kyselina jodovodíková sa môže použiť v plynnej forme, vo forme roztoku alebo alternatívne vo forme prekursora.

Ako príklad prekursorov, ktoré sú schopné uvoľniť kyselinu jodovodíkovú je možné uviesť jód alebo alkyljodidy, v ktorých alkylový zbytok obsahuje 1 až 10 atómov uhlíka.

V rámci špecifického uskutočnenia vynálezu sa kyselina jodovodíková použije vo forme vodného roztoku. Aj keď je možné

v rámci vynálezu použiť ľubovoľne zriedenú kyselinu, výhodne je použiť vodné roztoky obsahujúce 40 až 70 % kyseliny jodovodíkovej.

Množstvo použitej kyseliny jodovodíkovej pri spôsobe podľa vynálezu sa môže meniť v širokom rozmedzí a musí byť dostatočné na získanie aspoň vyššie opísaného roztoku na báze irídia. Toto množstvo je pri spôsobe podľa vynálezu také, že pomer počtu mólov kyseliny jodovodíkovej k počtu mólov irídia sa mení v rozmedzí 1 a 100.

Výraz "množstvo kyseliny jodovodíkovej" znamená použitie množstva kyseliny ako takej alebo množstvo uvoľnené prekurzorom v prípade, že sa namiesto kyseliny použije jej prekurzor.

Pri výhodnom uskutočnení spôsobu podľa vynálezu sa pomer počtu mólov kyseliny k počtu mólov irídia pohybuje medzi 1 a 50.

Ako už bolo vyššie uvedené, uvádza sa zlúčenina na báze irídia do styku s kyselinou jodovodíkovou alebo s jej prekurzorom za prítomnosti rozpúšťadla.

Z tohto hľadiska sa môže použiť ľubovoľný produkt, ktorý aspoň čiastočne rozpúšťa kyselinu jodovodíkovú a zlúčeninu na báze irídia. Ako rozpúšťadlá sa ale predovšetkým používajú rozpúšťadlá zvolené zo skupiny zahrňajúcej vodu, lineárne alebo rozvetvené nasýtené alebo nenasýtené karboxylové kyseliny obsahujúce 1 až 10 atómov uhlíka, estery lineárnych alebo rozvetvených nasýtených alebo nenasýtených karboxylových kyselín obsahujúcich 2 až 20 atómov uhlíka alebo ich zmesí.

Výber rozpúšťadla sa výhodne uskutočňuje v závislosti na následnom použití získaného roztoku. Tak napríklad je možné použiť kyselinu octovú a/alebo metylacetát v prípade prípravy kyseliny octovej. Ďalej je možné použiť kyselinu adipovú a/alebo metyladipát alebo alternatívne kyselinu penténovú alebo metylpentenoát pri príprave kyseliny adipovej.

Podľa prvého variantu sa spôsob podľa vynálezu výhodne uskutočňuje na vzduchu.

Druhý variant spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa reakcia uskutočňuje za prítomnosti oxidu uhoľnatého.

Posledný variant spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa reakcia zlúčeniny alebo zlúčenín, ktoré obsahuje irídium s kyselinou jodovodíkovou uskutočňuje za prítomnosti vodíka a/alebo plynu, ktorým je dusík alebo vzácny plyn, ktorým je hélium alebo alternatívne argón.

Spôsob podľa vynálezu sa samozrejme môže uskutočňovať kombináciou uvedených variantov.

Stupeň uvedenia reakčných zložiek do styku sa uskutočňuje v širokom tlakovom rozmedzí. Reakcia sa takto môže uskutočniť pri tlaku 0,1 až 20 MPa.

Vlastný postup uvedenia reakčných zložiek do styku sa môže uskutočňovať ľubovoľným spôsobom známym pre odborníka v tomto odbore.

Zlúčenina na báze irídia sa môže zavádzať do kyseliny jodovodíkovej, pričom je známe, že je naopak možné zaviesť kyselinu jodovodíkovú do zlúčeniny na báze irídia, alebo sa obe reakčné zložky uvedú do styku súčasne.

Okrem toho jedna a/alebo druhá z týchto dvoch zlúčenín sa môže uviesť do styku priamo t. j. ako taká alebo môže byť každá z uvedených zložiek vo forme zmesi s jedným alebo niekoľkými vyššie uvedenými rozpúšťadlami.

V prípade, že sa spôsob podľa vynálezu uskutočňuje podľa jedného a/alebo ďalšieho z vyššie uvedených troch variantov, potom sa môže atmosféra oxidu uhoľnatého, vodíka, dusíka a/alebo vzácneho plynu vytvoriť buď predtým ako sa reakčné zložky uvedú do styku, alebo v priebehu kontaktu alebo až potom ako boli uvedené do styku.

Spôsob podľa vynálezu sa výhodne uskutočňuje za pomoci miešania.

Doba zmiešavania reakčných zložiek nie je rozhodujúcim parametrom spôsobu podľa vynálezu, pričom odborník v tomto odbore je schopný ju zvoliť tak, aby sa dosiahla dobrá výnosnosť spôsobu alebo alternatívne maximálna miera rozpustenia zlúčenín obsahujúcich irídium. Pre bližšiu orientáciu je možné uviesť, že uvedená doba sa bude pohybovať medzi asi desiatimi minútami a asi dvadsiatimi hodinami.

Teplota pri ktorej sa spôsob podľa vynálezu uskutočňuje sa obecné pohybuje medzi 50 a 200 °C.

Druhým predmetom vynálezu je roztok na báze irídia, ktorý sa môže získať uskutočnením vyššie opísaného spôsobu.

V dôsledku toho všetko čo bolo uvedené v prípade spôsobu prípravy uvedeného roztoku, zostáva v platnosti aj pokiaľ sa týka tohoto druhého predmetu vynálezu.

Vynález sa týka tiež použitia uvedeného roztoku na báze irídia ako katalyzátora.

Roztok podľa vynálezu sa teda ako taký môže použiť pre reakciu za účelom katalýzy v homogénnej fáze.

Tento roztok sa tiež môže použiť pre prípravu pevného katalyzátora (na nosiči alebo bez nosiča) pri použití konvenčných postupov.

Z vyššie uvedeného dôvodu je teda možné získať roztok vysušiť, poprípade za prítomnosti nosiča vhodného pre reakciu, pri ktorej sa má katalyzátor použitý a získať tak častice na báze irídia. Okrem toho je možné uvedeným roztokom tento nosič impregnovat', pričom po každom z vyššie uvedených stupňov (suchenie, impregnácia) prípadne nasleduje zahrievacia / slinovací perióda.

Avšak, podľa výhodného uskutočnenia vynálezu, sa ako katalyzátor alebo ako časť katalytického systému pre uskutočňovanie reakcie v homogénnej fáze použije uvedený roztok podľa vynálezu.

Tento roztok, ktorý je predmetom vynálezu sa môže primiešavať k reakčnej zmesi alebo sa môže predbežne spracovať tak, aby bol úplne zlučiteľný s uvedenou zmesou. Pod pojmom predbežného spracovania sa rozumie najmä nastavenie obsahu niektorých zlúčenín v roztoku alebo doplnenie zloženia roztoku pridaním zložiek, ktoré v ňom neboli obsiahnuté po ukončení jeho prípravy alebo alternatívne modifikovanie atmosféry, pod ktorou sa uvedený roztok nachádzal.

Roztok podľa vynálezu sa môže použiť najmä ako katalyzátor pri karbonylačných, hydroformylačných alebo izomeračných reakciách.

Roztok podľa vynálezu je pritom zvlášť vhodný pre uskutočňovanie karbonylačných reakcií za prítomnosti oxidu uhoľnatého a v kvapalnej fáze za účelom získania karboxylových kyselín a/alebo anhydridov karboxylových kyselín. Je potrebné uviesť, že tento typ reakcie je všeobecne známy a že je predmetom mnohých patentov a publikácií. Preto majú nižšie uvedené reakčné podmienky len obecnú platnosť a ilustračný charakter a nepredstavujú žiadne obmedzenia.

Reakčné zložky použité pre tento typ reakcií sú vybrané z nasýtených a nenasýtených, lineárnych alebo rozvetvených alebo cyklických uhľovodíkových zlúčenín. Pre ilustráciu je možné uviesť alkény alebo alkíny obsahujúce 2 až 10 atómov uhlíka, alkoholy obsahujúce 1 až 10 atómov uhlíka halogénované deriváty uvedených alkoholov, étery obsahujúce 2 až 20 atómov uhlíka, karboxylové kyseliny obsahujúce 3 až 10 atómov uhlíka, estery karboxylových kyselín obsahujúce 2 až 20 atómov uhlíka a halogénované deriváty uvedených esterov.

Použitý katalytický systém konvenčne obsahuje roztok na báze irídia aj halogénovaný promótor výhodne vybraný z jodova-

ných derivátov ako sú alkyljodidy.

Uvedený spôsob obecné pozostáva z reakcie vyššie uvedených reakčných zložiek za prítomnosti katalytického systému a oxidu uhoľnatého pri teplote v rozmedzí od 50 do 300 °C a pri celkovom tlaku od 0,5 do 20 MPa.

Uvedená reakcia sa obecné uskutočňuje za prítomnosti rozpúšťadla, ktoré je vytvorené najmä z produktov a/alebo reakčných zložiek použitých pri reakciách.

V závislosti od toho či je cieľom reakcie získať karboxylovú kyselinu (alebo zodpovedajúci ester) alebo anhydrid karboxylovej kyseliny, reakcia sa uskutočňuje v bezvodných alebo vodných podmienkach. V prvom z uvedených prípadov (produkcia kyselín) reakčná zmes obsahuje vodu, pričom voda nemôže byť prítomná v reakčnej zmesi pri produkcii anhydridu.

Výhodné použitie má roztok podľa vynálezu ako katalyzátor pri uskutočňovaní karbonylácie alkoholov alebo zodpovedajúcich halogénovaných derivátov za účelom prípravy karboxylových kyselín.

V poslednom z uvedených prípadov sa s výhodou reakcia uskutočňuje tak, že sa v reakčnej zmesi udržiava obsah vody a halogénovaného promotora vyšší než 0, najviac 10 % a obsah alkoholu a esteru zodpovedajúceho alkoholu a vytvorenej karboxylovej kyseliny medzi 0 a 10 % resp. medzi 2 a 40 %, pričom zvyšok tvorí uvedená vytvorená kyselina.

V nasledujúcej časti popisu bude vynález bližšie objasnený pomocou príkladov jeho konkrétneho uskutočnenia, pričom tieto príklady majú len ilustračný charakter a neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený formuláciou patentových nárokov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Tento príklad ilustruje prípravu roztoku z oxidu irídia $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Do sklenenej nádoby sa dá:

0,168 g oxidu irídia (Strem),
2,59 g kyseliny jodovodíkovej vo forme 57 % vodného roztoku a
12 g kyseliny octovej.

Banka sa potom vloží do autoklávu, v ktorom je tlak 0,5 MPa oxidu uhoľnatého. Teplota sa zvýši na 180 °C a akonáhle sa dosiahne tejto teploty, zvýši sa celkový tlak v autokláve za pomoci oxidu uhoľnatého na 5 MPa. Reakčná doba trvá 8 hodín.

Autokláv sa potom odtlakuje a reakčná zmes ochladí. Získa sa červený roztok, ktorý sa oddelí od pevného podielu jeho odsadením. Pomocou atómovej absorpčnej spektroskopie sa kvantitatívne stanoví obsah irídia v kvapalnej fáze. Zo získaného výsledku vyplýva, že sa rozpustilo 70 % z použitého irídia.

Príklad 2

Tento príklad ilustruje prípravu roztoku z nehydratovaného oxidu irídia IrO_2 .

Reakcia sa uskutočňuje rovnako ako príklad 1 s výnimkou, ktorá spočíva v tom, že do banky sa dávajú zložky v nasledovných množstvách:

0,311 g oxidu irídia (Strem)
9 g kyseliny jodovodíkovej vo forme 57 % vodného roztoku a
22 g kyseliny octovej.

Po 17 hodinách trvania reakcie sa autokláv odtlakuje a získaný roztok sa oddelí od pevného podielu po jeho odsadení. Z kvantitatívneho stanovenia obsahu irídia v kvapalnom podiele absorpčnou spektroskopiou vyplýva, že sa v roztoku nachádza 40 % z použitého irídia.

Príklad 3

V tomto príklade je opísaná príprava roztoku z hydratovaného oxidu irídia $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Použitý postup je identický s postupom použitým v príklade 1 s výnimkou, ktorá spočíva v tom, že sa použije nasledujúca zmes reakčných zložiek:

0,43 g hydratovaného oxidu irídia (Degussa),
9 g kyseliny jodovodíkovej vo forme 57 % vodného roztoku a
22 g kyseliny octovej.

Reakčná doba v tomto prípade trvá 8 hodín. Po odtlakovaní autoklávu a ochladení reakčnej zmesi sa získa červený roztok. Z analýzy vykonanej atómovou absorpčnou spektroskopiou vyplýva, že sa v roztoku nachádza celé množstvo (100 %) použitého oxidu irídia.

Príklad 4

Tento príklad sa týka prípravy roztoku z hydratovaného oxidu irídia $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Do banky sa zavedú nasledujúce zložky:

0,43 g hydratovaného oxidu irídia (Degussa),
9 g kyseliny jodovodíkovej vo forme 57 % vodného roztoku a
22 g kyseliny octovej.

Zmes sa zahreje na teplotu 100 °C a nechá reagovať na vzduchu pri tejto teplote 10 hodín. Po ochladení reakčnej zmesi sa atómovou absorpčnou spektroskopiou v červenom roztoku zistí, že sa v roztoku nachádza celé množstvo (100 %) použitého oxidu irídia.

Porovnávací príklad 6

Do banky sa uvedú nasledovné zložky:

0,14 g oxidu irídia (Strem),
0,5 g metyljodidu,
20 g metanolu a
52 g kyseliny octovej.

Banka sa potom vloží do autoklávu, ktorý je natlakovaný oxidom uhoľnatým na tlak 0,5 MPa. Teplota sa zvýši na 195 °C a akonáhle sa tejto teplote dosiahne, upraví sa tlak v autokláve za pomoci oxidu uhoľnatého na celkový tlak 7 MPa. Reakcia trvá 3 hodiny.

Po ukončení reakcie sa autokláv odtakuje a reakčná zmes sa ochladí. Získa sa bezfarebný roztok a pevný podiel odsadený na dne banky. Z kvantitatívneho stanovenia irídia atómovou absorpčnou spektroskopiou v kvapalnom podiele vyplýva, že celé množstvo irídia zostalo v pevnej forme. Okrem toho je potrebné uviesť, že pri použití týchto podmienok nebola zistená žiadna karbonylácia.

Príklad 7

Cieľom tohoto príkladu je použitie katalytického roztoku získaného podľa príkladu 1, pri karbonylácii metanolu na kyselinu octovú. Táto karbonylácia sa vykonáva nekontinuálne.

Do sklenej banky sa dajú nasledovné zložky:

1,85 g roztoku získaného podľa príkladu 1,
0,33 g vody
0,87 g metanolu,
0,33 metylacetátu,
0,77 g metyljodidu a
11,6 g kyseliny octovej.

Banka sa potom vloží do autoklávu, ktorý sa natlakuje oxidom uhoľnatým na tlak 0,5 MPa. Teplota sa zvýši na 185 °C a akonáhle sa táto teplota dosiahne, upraví sa v autokláve pomocou oxidu uhoľnatého celkový tlak 3 MPa. V týchto

podmienkach je rýchlosť karbonylácia metanolu stanovená meraním rýchlosti spotreby oxidu uhoľnatého 4 móly/h.l. V tomto prípade nebola pozorovaná žiadna vyššie spomínaná inicičná perióda (uvedená rýchlosť karbonylácie sa bezprostredne dosiahla).

Príklad 8

Cieľom tohoto príkladu je použitie katalytického roztoku získaného v príklade 2 karbonyláciou metanolu na kyselinu octovú.

Táto reakcia sa vykonáva rovnako ako v príklade 7 s výnimkou spočívajúcou v tom, že sa použije nasledovné zloženie reakčnej zmesi:

2,24 g roztoku získaného podľa príkladu 2,
0,38 g vody,
1,3 g metanolu,
0,5 g metylacetátu,
1,15 g metyljodidu a
17,9 g kyseliny octovej.

V týchto podmienkach je rýchlosť karbonylácie metanolu 4 móly/h.l. Ani v tomto prípade nebola pozorovaná žiadna inicičná perióda (uvedená rýchlosť karbonylácie sa bezprostredne dosiahla).

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy roztoku na báze irídia, v y z n a č e n ý t ý m , že sa aspoň jeden oxid alebo hydroxid irídia, ktorý môže ale nemusí byť hydratovaný, alebo ich zmes v kvapalnej fáze za prítomnosti rozpúšťadla zmieša s kyselinou jodovodíkovou alebo zlúčeninou schopnou uvoľniť kyselinu jodovodíkovú v takom množstve, že pomer počtu mólov kyseliny jodovodíkovej a počet mólov irídia sa rovná 1 až 100.

2. Spôsob podľa návodu 1, v y z n a č e n ý t ý m , že pomer počtu mólov kyseliny jodovodíkovej a počet mólov irídia sa rovná 1 až 50.

3. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č e n ý t ý m , že sa použije rozpúšťadlo vybrané z množiny zahrňujúcej vodu, lineárne alebo rozvetvené, nasýtené alebo nenasýtené karboxylové kyseliny s 1 až 10 atómami uhlíka estery lineárnych alebo rozvetvených nasýtených alebo nenasýtených karboxylových kyselín s 2 až 20 atómami uhlíka a ich zmesi.

4. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č e n ý t ý m , že sa reakčné zložky zmiešajú na vzduchu.

5. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č e n ý t ý m , že sa reakčné zložky zmiešajú za prítomnosti oxidu uhoľnatého.

6. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č e n ý t ý m , že sa reakčné zložky zmiešajú za prítomnosti vodíka, dusíka a/alebo vzácneho plynu ako je argón alebo hélium.

7. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č e n ý t ý m , že sa reakčné zložky zmiešajú pri tlaku 0,1 až 20 MPa.

8. Roztok na báze irídia v y z n a č e n ý t ý m , že je pripravený spôsobom podľa nároku 1 až 7.

9. Použitie roztoku podľa nároku 8 ako katalyzátora.

10. Použitie roztoku podľa nároku 9 ako katalyzátora pre karbonylačné reakcie nasýtených alebo nenasýtených lineárnych alebo rozvetvených alebo cyklických uhľovodíkových zlúčenín, ako sú alkény alebo alkíny obsahujúce 2 až 10 atómov uhlíka, alkoholov obsahujúcich 1 až 10 atómov uhlíka, halogénovaných derivátov uvedených alkoholov, éterov obsahujúcich 2 až 20 atómov uhlíka, karboxylových kyselín obsahujúcich 3 až 10 atómov uhlíka, esterov karboxylových kyselín obsahujúcich 2 až 20 atómov uhlíka a halogénovaných derivátov uvedených esterov.

11. Použitie roztoku na báze irídia pripraveného podľa nároku 8, v y z n a č e n é t ý m , že sa uskutočňuje karbonylačná reakcia alkoholu na zodpovedajúcu karboxylovú kyselinu za prítomnosti oxidu uhoľnatého a uvedeného roztoku, pričom sa v reakčnej zmesi udržiava obsah vody a halogénovaného promotora vyšší ako 0 a najviac 10 %, obsah alkoholu 0 až 10 % a obsah esteru zodpovedajúceho kyseline a alkoholu 2 až 40 %, pričom zvyšok je karboxylová kyselina.