(19) **RU** (11) **2 128 159** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 51/12, 53/08, 53/126, 67/36, 69/14, B 01 J 23/46**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94011234/04, 31.03.1994

(30) Приоритет: 31.03.1993 FR 93 03733

(46) Дата публикации: 27.03.1999

(56) Ссылки: EP 0161874 A1, 1985. DE 4034867 A, 1992. GB 2146637 A, 1985. US 3813428 A, 1974. SU 1766249 A, 1992. SU 0561506 A, 1977.

(98) Адрес для переписки:
103735, Россия, Москва, ул.Ильинка, 5/2
СОЮЗПАТЕНТ Нач.отдела Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Асетекс Шими (FR)

(72) Изобретатель: **Филипп Дени (FR), Доминик Нобель (FR), Робер Перрон (FR)**

(73) Патентообладатель:
Асетекс Шими (FR)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C_2 - C_{11} ИЛИ ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению карбоновых кислот C_2 - C_{11} или соответствующих им сложных эфиров путем взаимодействия монооксида углерода по крайней мере с одним реагентом, выбираемым среди спиртов, алкилгалогенидов, простых или сложных эфиров, в присутствии каталитической системы, включающей по крайней мере одно родиевое соединение и по крайней мере одно иридиевое соединение, или по крайней мере одно соединение, включающее оба этих металла, и по крайней мере один галогенсодержащий промотор. Общая концентрация родия и иридия в реакционной смеси 0,1 - 100 ммоль/л, предпочтительно 1 - 10 ммоль/л. Реакцию проводят в присутствии не более 14 мас.% воды в расчете на общую массу реакционной смеси. Возможно использование в качестве растворителя образующейся кислоты или ее сложного эфира. Усовершенствованная каталитическая система позволяет снизить расход редких металлов и не требует стабилизирующих добавок. 9 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

(19) **RU** (11) **2 128 159** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 51/12, 53/08, 53/126, 67/36, 69/14, B 01 J 23/46**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94011234/04, 31.03.1994

(30) Priority: 31.03.1993 FR 93 03733

(46) Date of publication: 27.03.1999

(98) Mail address:
103735, Rossija, Moskva, ul.Il'inka, 5/2
SOJuZPATENT Nach.otdela Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Aseteks Shimi (FR)

(72) Inventor: Filipp Deni (FR),
Dominik Nobel' (FR), Rober Perron (FR)

(73) Proprietor:
Aseteks Shimi (FR)

(54) METHOD OF PREPARING C_2-C_{11} CARBOXYLIC ACIDS OR ESTERS THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: C_2-C_{11} carboxylic acids or esters thereof are prepared by reacting carbon monoxide with at least one reagent selected from among alcohols, alkyl halides, esters or esters in the presence of catalyst system comprising at least one iridium compound or at least one compound comprising both these metals, and at least one halogen- containing promoter. Total rhodium and iridium concentration in reaction mixture is 0.1-100 mmol/l, preferably 1-10 mmole/l. Reaction is carried out in the presence of not higher than 14 wt % water in terms of total weight of reaction mixture. Improved catalyst system makes it possible to reduce consumption of rare metals and does not require using stabilizing agents. EFFECT: more efficient preparation method. 10 cl, 3 tbl

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

Настоящее изобретение относится к способу получения карболовых кислот, содержащих n+1 атомов углерода и их сложных эфиров.

Известно получение карбоновых кислот, и преимущественно уксусной кислоты, путем взаимодействия спирта, например метанола, с монооксидом углерода (США 3769329 и 313438). В описанных в этих ссылках способах используют каталитическую систему на основе родия и галогенсодержащего соединения.

Такие способы обычно осуществляют в установках, содержащих зону реакции, включающую реактор под давлением, зону отделения образовавшейся кислоты от остальной части реакционной смеси, в которой отделение реализуют путем частичного испарения вышеуказанной смеси. Испарившуюся часть, содержащую в основном полученную кислоту, направляют в зону очистки, образованную одной или несколькими дистилляционными колоннами; другую часть, содержащую каталитическую систему в жидкой форме, рециркулируют в реактор.

Эти способы получения обладают значительными недостатками, связанными в основном с природой используемого катализатора, в частности, с природой металла, входящего в каталитическую систему. Как указывалось выше, металлом, используемым в реакции карбонилирования метанола, является родий. В реакциях, осуществляемых в жидкой фазе, он находится в виде растворимого комплекса родия, лигандами которого являются монооксид углерода и йод.

Однако такие катализаторы крайне чувствительны к изменениям состава реакционной среды, особенно к содержанию воды или к парциальному давлению монооксида углерода. Низкое содержание одной из этих составляющих или обоих составляющих в реакционной среде приводит к потерям родия в форме нерастворимого и неактивного осадка, что влечет за собой низкую производительность реакции.

Критическая зона способа, где сказывается дефицит монооксида углерода, находится в зоне отделения, где реакционная смесь частично испаряется под действием падения давления (дросселирования). В этих условиях парциальное давление CO заметно снижается, вызывая необратимые потери дорогостоящего металла.

Было предложено несколько решений для компенсации дефицита монооксида углерода. Одним из решений является дополнительное введение родия, но такое решение экономически невыгодно.

Другие решения заключались, например, в повышении содержания воды или во введении стабилизаторов в реакционную среду. Так, в европейской патентной заявке 55618 описывается использование таких стабилизаторов. Эти последние могут быть выбраны среди органических соединений, например,

N,N,N,N' -тетраметил-о-фенилендиамин;

дизамещенные фосфины, как бис(дифенилфосфино)-метан,

бис(ди-п-толилфосфино)метан;

многоосновные кислоты, как лимонная кислота, янтарная кислота; или среди неорганических соединений на основе германия, сурьмы, олова или щелочных металлов, в виде галогенидов, ацетата или оксидов.

Что касается содержания воды в среде, то оно оказывает влияние на работу всей установки, а не только в зонах, где находится катализатор.

В самом деле, известно, что вода благоприятно действует на стабильность родия, а также на скорость карбонилирования, следовательно, на производительность установки. Поэтому первые разработанные способы использовали реакционные составы, в которых содержание воды составляло 14-20% в расчете на общий вес смеси. Однако, наличие таких больших количеств воды в зоне отделения и очистки образовавшейся кислоты оказалось отрицательным, так как она потребляла значительное количество энергии для достижения достаточной дегидратации кислоты.

Таким образом, фактор, относящийся к содержанию воды, создает две противоположные тенденции: первая относится к увеличению количества воды в связи с необходимостью сохранять катализатор в растворимой форме в реакционной среде для высокой производительности реакции, а вторая ведет к снижению количества воды, чтобы свести к минимуму расходы на последующее отделение образовавшейся кислоты от имеющейся воды.

Были предложены новые способы, предлагающие компромисс между указанными противоречиями.

Так, в европейской заявке на патент 161874 описывается способ карбонилирования метанола до уксусной кислоты, в котором используется обычная каталитическая система; в этом способе предлагается во время процесса карбонилирования поддерживать в точно определенных пропорциях строго определенные компоненты реакционной смеси. Способ проводят в присутствии воды в количестве ниже 14%, которое может быть менее 1%, однако он требует значительных количеств, до 20%, растворимой йодистой соли, стабилизирующей родий, предпочтительно йодида лития.

Задача изобретения - повышение скорости карбонилирования при каталитическом получении карбоновых кислот без значительного присутствия стабилизирующих катализатор агентов и при меньших расходах воды. Предложенный способ может быть осуществлен даже без дополнительного введения стабилизирующих агентов.

Предложенный способ получения карбоновых кислот C_2-C_{11} или их сложных эфиров заключается в том, что осуществляют взаимодействие монооксида углерода в реакционной среде с по крайней мере одним реагентом, выбираемым из соединений формул

()/ R/OH/$_m$;

(2) RX;

(3) ROR';

(4) ROCOR',

где R и R', одинаковые или разные, каждый означают C_1-C_{10}-углеводородный радикал, причем R содержит n атомов

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

углерода, а конечный продукт (n+1) атомов углерода;

X означает хлор, бром или йод;

m равно 1 или 2.

Реакцию осуществляют в присутствии каталитической системы, включающей по крайней мере одно родиевое соединение, по крайней мере одно иридиевое соединение или по крайней мере одно соединение, включающее оба эти металла, и по крайней мере один галогенсодержащий промотор.

Настоящее изобретение осуществляют с помощью каталитической системы на основе двух металлов: родия и иридия.

Соединение этих двух элементов вносит два преимущества по сравнению со способом, в котором используется только один металл.

Действительно, было найдено, что одновременное использование родия и иридия в качестве металлических составляющих каталитической системы, позволяет совершенно неожиданным образом увеличить скорость карбонилирования.

Согласно изобретению можно достичь скорости карбонилирования, выражаемой в молях, по крайней мере равной той, которую получают при тех же самых условиях при использовании каталитической системы, включающей один металл, тогда как общее число молей, используемых в способе изобретения металлов, меньше.

Кроме повышения производительности, факт достижения сравнимых скоростей при использовании меньшего числа молей катализатора представляет собой дополнительное преимущество экономического порядка: поскольку снижают расходы на катализатор.

Кроме того, способ согласно изобретению позволяет эффективно проводить реакцию карбонилирования при использовании количеств воды в среде меньше таковых, используемых в классических способах, без необходимости добавлять в вышеуказанную среду значительных количеств, требующихся в уровне техники, стабилизатора катализатора. Таким образом, как это было указано выше, способ согласно изобретению может осуществляться даже в отсутствии таких соединений.

Другие преимущества более четко видны из нижеследующего описания.

Реакцию согласно изобретению проводят в жидкой фазе, следовательно, используемая каталитическая система находится в растворимой в реакционной среде форме.

Согласно изобретению каталитическая система содержит по крайней мере одно родиевое соединение, по крайней мере одно иридиевое соединение и по крайней мере один галогенсодержащий промотор.

В способе могут быть использованы соединения на основе родия и иридия, обычно применяемые в реакциях карбонилирования.

Вообще используемые соединения на основе родия и иридия выбираются среди координационных комплексов этих металлов, растворимых в среде в условиях реакции. Преимущественно используют координационные комплексы, лиганды которых представляют собой, с одной стороны, монооксид углерода и, с другой стороны, галоген, например, хлор, бром и преимущественно йод. Само собой разумеется использование растворимых комплексов, включающих другие лиганды, в частности, фосфор- или азоторганические лиганды, не выходит за рамки изобретения. Однако нет необходимости использовать комплексы родия и иридия этого типа.

Так, в качестве примеров координационных комплексов, преимущественно используемых в настоящем изобретении, можно особенно назвать комплексы типа $Ir_4(CO)_{12}$; $Ir(CO)_2I_2^-Q^+$; $Ir(CO)_2Br_2^-Q^+$; $Rh_4(CO)_{12}$; $Rh(CO)_2I_2^-Q^+$; $Rh(CO)_2Br_2^-Q^+$; или комплексы на основе двух металлов, таких как $Rh_3Ir(CO)_{12}$; $Rh_2Ir_2(CO)_{12}$; причем в этих формулах Q может обозначать особенно водород, группу NR_4, PR_4, с R, выбираемым среди водорода и углеводородного радикала.

В способе согласно изобретению также могут быть использованы соединения, выбираемые среди простых солей этих элементов, таких как особенно IrI_3, $IrBr_3$, $IrCl_3$, $IrI_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr \cdot 4H_2O$, RhI_3, $RhCl_3$, $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, $RhBr_3 \cdot 4H_2O$, или родий и иридий в виде металла.

Нужно заметить, что этот перечень вышеуказанных соединений на основе родия и иридия нельзя рассматривать как исчерпывающий, и в качестве дополнительных примеров соединений этих двух вышеуказанных металлов можно сослаться на патенты США 3 769 329 и 3 772 380.

Доля одного металла по отношению к другому может изменяться в широких пределах. Так, атомное соотношение родий/иридий в каталитической системе согласно изобретению составляет 0,02-0,99.

Общая концентрация металла в реакционной среде составляет 0,1-100 ммоль/л, предпочтительно 1-10 ммоль/л.

Кроме вышеуказанных соединений на основе родия и иридия каталитическая система согласно изобретению включает галогенсодержащий промотор (активатор). Он может находиться в виде одного галогена или в виде комбинации его с другими элементами, такими как, например, водород, C_1-C_{10}-алкильный радикал, C_1-C_{10}-ацильный радикал или еще C_1-C_{10}-арильный радикал.

Галоген обычно выбирается среди хлора, брома или йода, причем предпочтителен йод.

Согласно особому варианту реализации способа изобретения используемый промотор включает водород или C_1-C_{10}-алкильный радикал. Преимущественно используемый в изобретении промотор включает галоген и C_1-C_{10}-алкильный радикал.

Предпочтительно вышеуказанный радикал галогенсодержащего промотора соответствует углеводородному радикалу реагента, карбонилируемого во время реакции согласно изобретению.

В качестве галогенсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве промоторов, можно назвать йод, йодоводородную кислоту, бромоводородную кислоту, метилйодид, метилбромид, этилйодид, 1,1-дийод-этан, бензилбромид, ацетилйодид.

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

Согласно одному варианту изобретения галогенсодержащий промотор вводят в реакционную смесь, частично или полностью, в виде предшественника. В таком случае вышеуказанный предшественник обычно находится в форме соединения, способного высвобождать в реакционной среде углеводородный радикал вышеуказанного галогенсодержащего промотора под действием галогена или особенно галогенводородной кислоты, причем эти последние соединения присутствуют в среде или вводятся в нее для этой цели.

В качестве примеров, не ограничивающих объема охраны изобретения, пригодных предшественников можно назвать соединения, выбираемые среди спиртов формулы (1) ROH; простых эфиров формулы (2) ROR'; или еще сложных эфиров формулы (3) R'COOR, используемых индивидуально или в виде смеси. В вышеприведенных формулах радикалы R и R', одинаковые или разные, обозначают каждый насыщенный C_1-C_{10}-углеводородный радикал или C_6-C_{10}-ароматический радикал; причем радикал R соответствует радикалу галогенсодержащего промотора.

Так, пригодными предшественниками вышеуказанного галогенсодержащего промотора являются метанол, этанол, пропанол, бутанол диметиловый эфир, метилацетат.

Количество галогенсодержащего промотора, присутствующего в реакционной среде, составляет 0-20% в расчете на общий вес вышеуказанной смеси. Предпочтительно, содержание галогенсодержащего промотора составляет 0-15%.

Нужно отметить, что если вышеуказанный промотор вводят, частично или полностью, в форме предшественника, количество предшественника или смеси промотор/предшественник такое, что оно позволяет получать количество, эквивалентное таковому, указанному выше.

Получение карбоновых кислот или соответствующих сложных эфиров согласно изобретению осуществляют исходя по крайней мере из одного реагента, имеющего на один атом углерода меньше по отношению к получаемой кислоте или получаемому сложному эфиру. Этот реагент выбирается среди следующих соединений, используемых индивидуально или в виде смеси: (1) $R(OH)_m$; (2) RX; (3) ROR'; (4) ROCOR'; причем в вышеприведенных формулах R и R', одинаковые или разные, обозначают каждый C_1-C_{10}-углеводородный радикал, причем R содержит "n" атомов углерода; X обозначает хлор, бром или йод и "m" равно 1 или 2.

Так, реакция карбонилирования согласно изобретению может протекать особенно в присутствии метанола, этанола, пропанола, этиленгликоля, 1,4-бутандиола, метилйодида, метилбромида, этилйодида, 1,1-дийод-этана, этиленоксида, метилацетата, этилацетата, ацетилйодида.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения используемый в способе реагент выбирается среди одноатомных спиртов и алкилгалогенидов.

Содержание реакционной смеси реагента составляет 0-50 мас.% в расчете на общий вес среды. Предпочтительно вышеуказанное содержание реагента составляет 0-30 мас.%.

Другим реагентом, необходимым для получения карбоновой кислоты, является монооксид углерода. Его можно использовать в чистом виде или разбавленным газами, такими как водород, метан, диоксид углерода, или любым другим типом газа, как, например, азот.

Согласно особому способу реализации изобретения используют монооксид углерода с чистотой по крайней мере 99%.

Парциальное давление монооксида углерода обычно изменяется от 10 до 50 бар и предпочтительно составляет 10-20 бар.

Реакцию карбонилирования согласно изобретению обычно осуществляют, кроме того, в присутствии воды. Так, как это было указано ранее, способ согласно изобретению позволяет получать хорошую производительность при использовании незначительных количеств воды без потери каталитического металла за счет осаждения.

Следовательно, способ, являющийся предметом изобретения, может быть реализован в широкой гамме концентрации воды в реакционной среде или содержание воды составляет 0-14% в расчете на общий вес вышеуказанной среды. Преимущественно содержание воды в реакционной среде составляет 0-10%.

Одно из преимуществ настоящего изобретения, как указано выше, состоит в том, что реакцию карбонилирования можно осуществлять в отсутствии растворимых йодидов, по крайней мере используя их только в незначительных количествах.

Так, содержание растворимых йодидов, присутствующих в реакционной среде, составляет 0,5 мас.% в расчете на общий вес вышеуказанной смеси. Следует напомнить, что растворимые соли выбираются среди классических органических или неорганических соединений и преимущественно среди йодидов щелочных или щелочноземельных металлов. Предпочтительно это количество составляет 0-2%.

Кроме вышеуказанных соединений и реагентов реакция карбонилирования согласно изобретению реализуется в присутствии сложных эфиров.

Предпочтительно используемый сложный эфир соответствует реакции образовавшейся кислоты со спиртом, присутствующим в среде, в качестве такового, если его используют в качестве реагента, или в замаскированной форме, если используемым реагентом является галогенид, простой или сложный эфир.

Согласно одному варианту реализации изобретения содержание сложного эфира составляет 0-40 мас.%, в расчете на вес реакционной смеси. Преимущественно это количество изменяется в пределах 0-30%.

Наконец, реакцию карбонилирования осуществляют в присутствии растворителя. Предпочтительно используемым в способе согласно изобретению растворителем является карбоновая кислота или образовавшийся сложный эфир. Само собой разумеется, могут быть использованы другие растворители, особенно соединения, инертные по отношению к реакционной смеси и имеющие температуру кипения выше таковой образующейся кислоты, такие как, например, бензол.

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

Обычно реакцию карбонилирования реализуют при температуре 150-250°С.

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

Очевидно, способ согласно изобретению можно осуществлять как периодически, так и непрерывно.

В случае, когда способ осуществляют непрерывно, содержания различных элементов реакционной смеси соответственно условиям стабильного протекания способа находятся в вышеприведенных интервалах концентраций и поддерживаются такими в течение протекания реакции.

Во время начала реакции различные составляющие вводят в соответствующий реактор, снабженный средствами перемешивания, достаточными для обеспечения перехода газ - жидкость. Нужно заметить, что если реактор включает предпочтительно механические средства перемешивания реакционной смеси, то не исключается работа без таких средств, причем гомогенизация смеси реализуется за счет введения монооксида углерода в реактор.

Составляющие реакционной среды вводятся без предпочтительного порядка в свойственной им форме и/или в виде одного или нескольких предшественников.

Нужно заметить, что способ согласно изобретению можно осуществлять в промышленности на существующих установках, где используют катализатор на основе родия.

Способ согласно изобретению пригоден для получения любого типа карбоновых кислот или соответствующих сложных эфиров, включающих минимально 2 атома углерода. Так, вышеуказанный способ может быть осуществлен для получения пропионовой кислоты из этанола, янтарной кислоты из этиленоксида, адипиновой кислоты из 1,4-бутандиола.

Однако этот способ особенно пригоден для получения уксусной кислоты или метилацетата, особенно из метанола, в присутствии метилацетата, воды и метилиодида в качестве галогенсодержащего промотора.

Далее представлены конкретные примеры, не ограничивающие объема охраны изобретения.

Пример 1.

Целью настоящего примера является иллюстрация синергизма, возникающего во время использования родия и иридия, по сравнению с использованием катализатора на основе того или другого из этих металлов.

Методика работы следующая.

В стеклянную колбу вводят последовательно 16,5 г уксусной кислоты, 2,3 г метилйодида, 0,5 г метилацетата, 1,3 г метанола и 1,9 г воды. До введения вышеуказанных компонентов в колбу вводят катализатор в виде раствора йодида родия и/или хлорида иридия в уксусной кислоте. Таким образом, растворы используемых соединений родия и иридия содержат соответственно 1,5 и 1,75% металла в уксусной кислоте.

Количество родия и/или иридия, кроме того, устанавливают таким, чтобы общая концентрация металла составляла 4 ммол/л.

Сразу после загрузки колбу помещают в автоклав, размещенный во встряхиваемой печи, соединенной с подачей CO под давлением. Автоклав при первоначальном давлении 5 бар нагревают до 185°С и устанавливают общее давление 30 бар.

Когда остается около 2% метилацетата в реакционной среде, автоклав охлаждают.

В нижеприведенной таблице 1 представлены полученные результаты, где $V_{карб}$ обозначает скорость карбонилирования. Указанные проценты означают мольные проценты.

Эта таблица показывает, что скорость карбонилирования метанола в присутствии двух металлов всегда выше таковой, получаемой при использовании только одного металла в условиях, когда содержание воды составляет около 10 мас.% от всей реакционной смеси, а количество метилйодида составляет около 9 мас.%.

Пример 2.

Целью этого примера является иллюстрация синергизма, возникающего во время использования родия и иридия, по сравнению с использованием катализатора на основе того или другого из этих металлов, в условиях, отличных от таковых примера 1.

В стеклянную колбу последовательно вводят 19,6 г уксусной кислоты, 1,15 г метилйодида, 0,5 г метилацетата, 1,3 г метанола, 0,5 г воды.

Катализатор вводят перед введением указанных составляющих в форме раствора металла в уксусной кислоте для каждого из вышеуказанных металлов.

Растворы родия и иридия, которые используются, такие же как растворы примера 1.

Количество родия и/или иридия, кроме того, устанавливают таким, чтобы общая концентрация металла составляла 4 ммоль/л.

Работают согласно способу, описанному в примере 1. Полученные результаты представлены в нижеприведенной таблице 2.

Полученные скорости карбонилирования доказывают эффект синергизма двух металлов, используемых одновременно, во время реакции в условиях, когда, содержание воды составляет около 5 мас.% (в расчете на. общий вес смеси) и содержание метилйодида составляет около 5 мас.%.

Пример 3.

Следующие опыты реализуют непрерывно в автоклаве, снабженном средствами подачи необходимых для реакции реагентов. Реакционный раствор содержит в среднем 5,5 ммоль/л родия и иридия.

Время пребывания в реакторе составляет около 10 минут. На выходе из автоклава смесь дегазируют и охлаждают. Состав реакционной смеси анализируют путем хроматографии в газовой фазе. Общее давление в автоклаве составляет 30 бар, а температура поддерживается при 190 °С. Работают таким образом, чтобы состав реакционной смеси поддерживался таким, как указано в таблице 3.

Скорость карбонилирования получают путем измерения дебита расхода CO, учитывая, кроме того, количество CO, вступающее в образование диоксида, углерода.

В этой таблице указанные для различных составляющих смеси количества выражены в

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

мас.% в расчете на общий вес смеси, а скорость карбонилирования выражена в моль/час.л образовавшейся уксусной кислоты.

Формула изобретения:

1. Способ получения карбоновых кислот C_2 - C_{11} или их сложных эфиров путем взаимодействия монооксида углерода с по крайней мере одним реагентом, выбираемым среди соединений формул

(1) $R(OH)_m$,

(2) RX,

(3) ROR',

(4) $ROCOR'$,

где R и R', одинаковые или разные, каждый обозначают C_1 - C_{10} углеводородный радикал, причем R содержит n, а конечный продукт (n + 1) атомов углерода;

X обозначает хлор, бром или йод;

m равно 1 или 2,

в присутствии катализатора, содержащего по крайней мере одно соединение родия и по крайней мере один галогенсодержащий промотор, а также в присутствии воды и растворителя, отличающийся тем, что каталитическая система дополнительно включает по крайней мере одно соединение иридия или содержит по крайней мере одно соединение, включающее оба эти металла.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют общую концентрацию родия и иридия в реакционной смеси 0,1 - 100 ммоль/л, предпочтительно 1 - 10 ммоль/л.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии воды, составляющей не более 14 мас.% в расчете на общую массу реакционной среды и предпочтительно не более 10%.

4. Способ по любому из пп.1 - 3, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии галогенсодержащего промотора, включающего водород или C_1 - C_{10}-алкильный радикал, C_1 - C_{10}-ацильный радикал или C_6 - C_{10}-арильный радикал и предпочтительно радикал, соответствующий радикалу в указанном реагенте.

5. Способ по любому из пп.1 - 4, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии галогенсодержащего промотора, составляющего не более 20% в расчете на общую массу реакционной смеси и предпочтительно не более 15%.

6. Способ по любому из пп.1 - 5, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии указанного реагента, составляющего не более 40% в расчете на общую массу реакционной смеси и предпочтительно не более 30%.

7. Способ по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии сложного эфира, соответствующего реакции присутствующей карбоновой кислоты с указанным реагентом в виде спирта или в виде реакционно-способного производного спирта.

8. Способ по любому из пп.1 - 7, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии сложного эфира, составляющего не более 40% в расчете на общую массу реакционной смеси и предпочтительно не более 30%.

9. Способ по любому из пп.1 - 8, отличающийся тем, что реакцию проводят при использовании в качестве растворителя образующуюся карбоновую кислоту или соответствующий кислоте сложный эфир.

10. Способ по любому из пп.1 - 9, отличающийся тем, что реакцию проводят с метанолом в присутствии метилиодида метилацетата и воды, причем уксусную кислоту используют в качестве растворителя.

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1

Таблица 1

Опыт	Содержание Rh/Ir %	$V_{карб.}$ /мол/л.час/
A	I00/0	6
B	75/25	7,5
C	50/50	6
Д	25/75	6
E	0/I00	4

Таблица 2

Опыт	Содержание Rh/Ir (%%)	$V_{карб.}$ (моль/л.час)
A	I00/0	2,2
B	75/25	3,5

Продолжение таблицы 2

C	50/50	3,5
Д	25/75	3,6
E	0/I00	3

Таблица 3

Опыт	H_2O	CH_3OH	$CH_3CO_2CH_3$	CH_3I	CH_3CO_2H	Rh/Ir	$V_{карб.}$
A	4,6	0,I2	8,7	I5	70	44/55	II,I
B	5,6	0,3	I3	I4,6	65	44/55	I2,8
C	6,6	0,5	I6,3	I2,4	63	44/55	I3,7

RU 2128159 C1

RU 2128159 C1