



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.08.74 (P. 198641)

Pierwszeństwo: 04.09.73 dla zastrz. 1—4
08.05.74 dla zastrz. 5—8
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1980

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej - Ludowej

Int. Cl.² C07C 51/54

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Halcon International Inc., Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania bezwodników kwasów jednokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodników kwasów jednokarboksylowych, w szczególności bezwodników niższych kwasów alkilokarboksylowych, takich jak bezwodnik octowy przez karbonylowanie.

Bezwodnik octowy znany jest jako surowiec przemysłowy używany w znacznych ilościach przy wytwarzaniu octanu celulozy. Zwykle wytwarza się go na skalę przemysłową poddając keten reakcji z kwasem octowym.

Wiadomo również, że bezwodnik octowy można wytwarzać przez rozkład dwuoctanu etylidenu, jak również przez utlenienie, np. acetaldehydu. Każdy z tych klasycznych sposobów ma dobrze znane wady i niedogodności tak, że poszukiwania doskonalszych sposobów wytwarzania bezwodnika octowego są ciągle kontynuowane. Opisano propozycje wytwarzania bezwodników w wyniku reakcji tlenku węgla z licznymi związkami (karbonylowanie), np. w opisach patentowych St. Zjed. Ameryki nr 2729561, 2730346 i 2789137. Jednakże wcześniej opisywane sposoby karbonylowania wymagały użycia bardzo wysokich ciśnień. Proponowano co prawda karbonylowanie przy niższych ciśnieniach, jednak tylko jako sposób wytwarzania kwasu octowego. Np. francuski opis patentowy nr 1573130 opisuje karbonylowanie metanolu i mieszaniny metanolu z octanem metylu w obecności związków irydu, platyny, palladu, osmu i rutenu oraz w obecności bromu lub jodu, przy użyciu bardziej umiarkowa-

2

nych ciśnień niż opisano to we wspomnianych opisach St. Zjedn. Ameryki. Podobnie patent Republiki Południowej Afryki nr 68/2174 opisuje wytwarzanie kwasu octowego z tych samych reagentów, zawierających związek rodu w połączeniu z bromem lub jodem.

Nowsze opisy patentowe St. Zjedn. Ameryki nr 3689533 i 3717670 podają sposób wytwarzania kwasu octowego w fazie gazowej, w którym stosowane są rozmaite katalizatory zawierające związki rodu rozproszone na nośniku. Jednakże żaden z tych stosunkowo niedawnych wynalazków nie dotyczy ani nie odnosi się do wytwarzania bezwodnika octowego lub innych bezwodników kwasów karboksylowych. Tak więc, istnieje potrzeba opracowania udoskonalonego sposobu wytwarzania bezwodników kwasów jednokarboksylowych, a zwłaszcza bezwodników niższych kwasów alkilokarboksylowych, takich jak bezwodnik octowy, a w szczególności procesu, w którym nie trzeba byłoby stosować wysokiego ciśnienia.

Sposób wytwarzania bezwodników kwasów jednokarboksylowych polega na reakcji estru niższego alkilu niższego kwasu alkanokarboksylowego lub eteru niższego alkilu, tlenku węgla i halogenku, takiego jak jodek lub bromek w warunkach zasadniczo-bezwodnych, w temperaturze 20—500°C i pod ciśnieniem cząstkowym tlenku węgla 0,007—1050 atm, w obecności metalu szlachetnego z VIII gru-

py, takiego jak rod, iryd, platyna lub osm jako katalizatora.

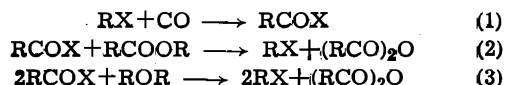
W wyniku reakcji otrzymuje się bezwodnik kwasu karboksylowego, taki jak np. niższy bezwodnik niższego kwasu alkilokarboksylowego, a halogenek regeneruje się.

Sposobem według wynalazku wytwarza się bezwodnik kwasu octowego i inne niższe bezwodniki kwasów alkilokarboksylowych, takie jak bezwodniki niższych kwasów alkilokarboksylowych, np. bezwodnik propionowy, bezwodniki masłowy i walerianowy, które wytwarza się w wyniku reakcji odpowiednich halogenków acylowych, takich jak jodek propionylu, bromek propionylu, jodki butyrylowe, bromki butyrylowe itp. z niższymi estrami alkilowymi kwasów alkilokarboksylowych lub niższymi eterami alkilowymi.

Korzystne jest, aby reagenty były obrane w taki sposób, żeby wytworzony bezwodnik był bezwodnikiem symetrycznym, tj. miał dwie identyczne grupy acylowe, tzn., aby R w podanych niżej równaniach (1) i (2) lub (1) i (3) było w każdym przypadku takie samo.

Sposobem według wynalazku wytwarza się również bezwodniki mieszane lub asymetryczne, które mogą być z łatwością wytworzone przy użyciu różnorodnych zestawów reagentów, na przykład przy użyciu w wyżej wymienionych reakcjach związku o różnych grupach, co zresztą jest oczywiste dla osób mających biegłość i doświadczenie w chemii.

Powyżej opisane reakcje mogą być wyrażone jak następuje:



W powyższych wzorach R oznacza rodnik węglowodorowy, taki jak np. nasycony rodnik alkilowy o 1—11 atomach węgla. Korzystnie R oznacza niższy rodnik alkilowy, tzn. grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, taką jak metylową, etylową, n-propylową, izo-propylową, n-butyłową, izobutyłową, II-rz. butylową i III-rz. butylową, a X oznacza atom J lub Br. Rodnik węglowodorowy może być podstawiony podstawnikami obojętnymi w stosunku do opisanych reakcji.

Bardziej łatwe halogenki alkilowe oraz nieprereagowany halogenek alkilowy i eter lub ester mogą być łatwo usunięte z mieszaniny produktów końcowych, np. w drodze destylacji i zawrócone, a reakcja prowadzi praktycznie wyłącznie do wytworzenia bezwodnika karboksylowego. W przypadku reakcji w fazie ciekłej, która jest zalecana, związki organiczne zostają łatwo oddzielone od katalizatora z metalu szlachetnego, w drodze destylacji.

W trakcie powyżej opisanych reakcji nie tworzy się woda, a ponieważ ważne jest prowadzenie procesu w praktycznie bezwodnych warunkach, więc stosuje się bezwodne lub praktycznie bezwodne reagenty. Tak więc halogenek acylowy powstaje w wyniku karbonylowania, na przykład jodek metylowy reaguje z tlenkiem węgla, przy czym otrzy-

muje się jodek acetylu, który następnie reaguje z niższym estrem alkilowym lub eterem alkilowym, przy czym powstaje produkt, tj. bezwodnik kwasu karboksylowego a chlorowcopochodną węglowodoru regeneruje się oddzielając ją na drodze destylacji od wytworzonego bezwodnika i zawraca się do reakcji. Nieprereagowany halogenek acylowy oraz ester są również zawracane, a bezwodnik karboksylowy odbiera się jako jedyny produkt reakcji.

Używana jako reagent chlorowcopochodną węglowodoru można wytwarzać in situ, a więc halogenek można dostarczać do strefy reakcji nie tylko w postaci chlorowcopochodnej węglowodoru, ale w połowie halogenek można ewentualnie dostarczać w postaci innego halogenku organicznego lub w postaci chlorowcowodoru lub innego halogenku nieorganicznego, na przykład w postaci soli, takiej jak sól metalu alkalicznego lub sól innego metalu, albo też nawet w postaci jodu lub bromu w formie pierwiastków. Po reakcji składniki mieszaniny reakcyjnej można łatwo rozdzielić metodą destylacji frakcyjnej.

W celu przeprowadzenia reakcji stosuje się jak wspomniano temperatury leżące w szerokim zakresie, na przykład 20—500°C. Korzystnie jest jednak stosowanie temperatur 100—350°C, a zalecane temperatury leżą w zasadzie w zakresie 125—250°C. Temperatury niższe niż wymienione mogą być stosowane również, lecz powodują one obniżenie szybkości reakcji. Niższe temperatury, które można stosować nie przynoszą żadnych szczególnych korzyści. Czas reakcji nie jest parametrem procesu i w znacznej mierze zależy od zastosowanej temperatury; jednakże typowy czas zetknięcia reagentów w zasadzie mieści się w zakresie 0,1—20 godzin.

Reakcję oczywiście prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, lecz jedną z cech sposobu według wynalazku jest to, że stosowanie nadmiernie wysokich ciśnień nie jest konieczne. Jednak w razie potrzeby wysokie ciśnienie można stosować również. W zasadzie, wydajny przebieg reakcji zapewnia stosowanie cząstkowych ciśnień tlenu węgla w granicach 0,007—1090 atm, a najkorzystniej 1,76—70,3 atm., przy czym ciśnienie może zmieniać się w razie potrzeby w zakresie 0,007—1154 atm. Przy prowadzeniu reakcji w fazie ciekłej, całkowite ciśnienie jest takie, aby reagenty utrzymywane były w fazie ciekłej. Tak więc, reakcję w fazie ciekłej wygodnie jest prowadzić w autoklawie lub podobnym aparacie.

Stosowanie temperatur niższych od wskazanych jest dopuszczalne lecz może powodować zmniejszenie stopnia przereagowania. Można również stosować wyższe temperatury, co nie przynosi żadnych korzyści. Czas reakcji również nie jest parametrem reakcji i w znacznym stopniu zależy od stosowanej temperatury, lecz typowy czas przebywania reagentów w reaktorze podany tytułem przykładu, będzie w zasadzie wynosił 0,1—20 godzin. Reakcję prowadzi się skutecznie pod zwiększonym ciśnieniem lecz jak uprzednio już to zauważono, cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest to, że stosowanie nadmiernie wysokich ciśnień, które wymagałyby specjalnego wyposażenia wysokociśnieniowego nie jest konieczne. Jak wspomniano

całkowite ciśnienie mieszaniny jest takie, aby reagenty pozostawały w fazie ciekłej. Pod koniec odpowiedniego czasu reakcji, mieszaninę reakcyjną rozdziela się na kilka składników, np. przez destylację.

Korzystnie produkt reakcji wprowadza się do strefy destylacji, którą może być kolumna do destylacji frakcyjnej lub układ kolumn, skutecznie oddzielającym chlorowcopochodną węglowodoru, halogenek acylowy i ester lub eter od wytworzonego bezwodnika. Temperatury wrzenia tych kilku związków są wystarczająco różne, aby rozdzielić ich na drodze zwykłej destylacji nie stwarzając specjalnych problemów. Podobnie, bezwodnik można łatwo oddestylować od katalizatora z metalu szlachetnego, jak również halogenek acylowy można połączyć z nowymi ilościami estru i tlenku węgla i poddać reakcji w celu wytworzenia dodatkowych ilości bezwodnika.

Końcowa mieszanina reakcyjna zwykle zawiera równolegle do wytworzonego bezwodnika halogenek acylowy i cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest, że halogenek acylowy, po oddzieleniu go od bezwodnika, może wejść w reakcję z estrem lub eterem, jeżeli zostanie zawrócony lub doprowadzony do strefy reakcji z estrem lub eterem z wytworzeniem dodatkowych ilości bezwodnika.

Stosunek estru lub eteru do halogenku biorącego udział w reakcji może zmieniać się w szerokich granicach. Typowy stosunek równy jest 1—500 równoważników estru lub eteru na równoważnik halogenku, a zalecany 1—200 równoważników na równoważnik. Tak więc, w przypadku estru stosuje się zwykle typowo udziały 1—500 moli, korzystnie 1—200 moli estru na mol reagującego halogenku, a w przypadku eteru 0,5—250, korzystnie 0,5—100 moli na mol halogenku. Dzięki utrzymywaniu cząstkowego ciśnienia tlenku węgla w podanych granicach zawsze obecne są odpowiednie ilości reagentów reagujących z chlorowcopochodną węglowodoru.

Karbonylowanie chlorowcopochodnej węglowodoru (równanie 1) omówione powyżej prowadzi się z powodzeniem w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Rozpuszczalnikiem lub rozcieńczalnikiem może być rozpuszczalnik organiczny obojętny w środowisku reakcji, ester karboksylowy lub eter węglowodorowy i w ten sposób bezwodnik kwasu karboksylowego wytwarza się równolegle z pożądanym w tym momencie wytwarzaniem halogenku acylowego.

Obecność wyżej wrzącego rozpuszczalnika w rozcieńczalniku, którym może być sam wytworzony bezwodnik, tzn. bezwodnik octowy w przypadku eteru etylowego lub odpowiadający mu ester, tzn. octan metylu w przypadku eteru metylowego, czyni możliwym stosowanie bardziej umiarkowanego ciśnienia całkowitego. Alternatywnie, rozpuszczalnikiem lub rozcieńczalnikiem może być każdy rozpuszczalnik organiczny obojętny w środowisku reakcji, taki jak węglowodór, np. oktan, benzen, toluen lub kwas karboksylowy, taki jak kwas octowy itp. Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik powinien mieć temperaturę wrzenia wystarczająco różną od składników mieszaniny reakcyjnej tak, żeby można

je było oddzielić, co jest oczywiste dla fachowców.

Katalizator z VIII grupy metali szlachetnych, tj. rod, iryd, platyna lub osm można stosować w każdej wygodnej postaci, na przykład w stanie wartościowości zerowej lub przy każdej wyższej wartościowości. Na przykład, dodawanym katalizatorem może być sam metal w postaci drobno rozproszony lub jego węglan, tlenek, wodorotlenek, bromek, jodek, chlorek, niższy alkohol (metanol), fenolan lub sól z kwasem karboksylowym, w której jon karboksylowy pochodzi od kwasu alifatycznego o 1—20 atomach węgla. Można również stosować związki kompleksowe, na przykład karbonylki metalu, takie jak karbonylek irydu i karbonylek rodu oraz inne kompleksy, takie jak tlenochalidek węgla, na przykład trójkarbonylochlorek irydu ($\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$) lub acetylooctany na przykład acetylooctan rodu $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Tlenek węgla najkorzystniej stosuje się w postaci praktycznie czystej, takiej jaka jest dostępna w handlu, lecz w razie potrzeby można stosować rozcieńczalniki obojętne, takie jak dwutlenek węgla, azot, metan i gazy szlachetne. Obecność obojętnych rozcieńczalników nie wpływa na reakcję karbonylowania, lecz, co jest istotne, wpływa na podniesienie ciśnienia całkowitego potrzebnego do utrzymania właściwego ciśnienia cząstkowego CO. Tlenek węgla, podobnie jak inne reagenty powinien być praktycznie suchy, tzn. CO i inne reagenty powinny być dostatecznie wolne od wody. Obecność niewielkiej ilości wody, taka jaką można stwierdzić w handlowej postaci reagentów jest, mimo to całkowicie dopuszczalna.

Niespodziewanie stwierdzono, że aktywność katalizatorów z metali szlachetnych VIII grupy opisanych powyżej może być w znacznym stopniu poprawiona, szczególnie w odniesieniu do szybkości reakcji i stężenia produktu, jeżeli równocześnie zastosuje się aktywator. Skutecznymi aktywatorami są pierwiastki o ciężarach atomowych większych od 5 z grup IA, IIA, IIIA, IVB, VIB, nieszlachetnych metali VIII grupy oraz metali z grupy lantanowców i aktynowców układu okresowego.

Szczególnie korzystne jest stosowanie metali o niższych ciężarach atomowych z każdej z wymienionych grup, na przykład mających ciężar atomowy niższy niż 100. Najbardziej polecane są metale grup IA, IIA i IIIA układu okresowego. Ogólnie najodpowiedniejszymi pierwiastkami są lit, magnez, wapń, tytan, chrom, żelazo, nikiel i glin. Najbardziej korzystne jest stosowanie litu, glinu i wapnia, a szczególnie litu. Aktywatory można stosować w postaci pierwiastków, na przykład jako drobno rozproszony lub sproszkowany metal, albo w postaci rozmaitych typów związków zarówno organicznych jak i nieorganicznych, które nadają się do wprowadzenia pierwiastka w środowisko reakcji. Takimi typowymi związkami pierwiastków, które mogą być aktywatorami są tlenki, wodorotlenki, halogenki, na przykład bromki i jodki, pochodne tlenochlorowcowe, wodorki, tlenki alkilowe i temu podobne. Specjalnie polecanymi związkami organicznymi są sole organicznych kwasów jednokarboksylowych, na przykład pochodne alkanów, takie jak

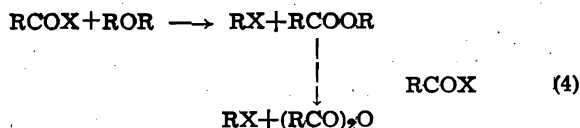
octany, maślany, dekaniany, lauryniany, benzoesany i im podobne.

Inną grupą związków są alkilometale, związki karbonylowe, jak również połączenia chelatywne, związki sprzężone i sole enolowe. Szczególnie zalecane jest stosowanie aktywatora w postaci pierwiastkowej, w postaci takich związków jak bromki i jodki oraz sole organiczne, na przykład sole kwasów jednokarboksylowych odpowiadających wytwarzanym bezwodnikom. Jeśli potrzeba, można stosować również mieszaniny aktywatorów, a w szczególności mieszaniny pierwiastków różnych grup układu okresowego. Dokładny mechanizm działania aktywatora lub ścisła postać, w jakiej działa aktywator, nie jest znana, lecz zauważono, że gdy aktywator stosuje się w formie pierwiastkowej, na przykład jako subtelnie rozproszony metal, obserwuje się niewielki okres indukcji.

Ilość aktywatora może zmieniać się w szerokim zakresie, lecz zalecane jest stosowanie go w ilościach 0,001–100 moli na mol katalizatora z metalu szlachetnego VIII grupy, najkorzystniej 0,001–10 moli na mol katalizatora.

Podczas obróbki mieszaniny reakcyjnej, na przykład przez destylację opisaną powyżej, aktywator w zasadzie pozostaje w katalizatorze z metalu szlachetnego VIII grupy, jako jeden z najmniej lotnych składników i jest odpowiednio zawracany lub w inny sposób obrabiany wraz z katalizatorem.

Stwierdzono, że reakcja (3) przebiega w dwóch etapach wg następującego schematu:



Reakcja pomiędzy halogenkiem acylowym i eterem węglowodoru może być w razie potrzeby, zgodnie z jedną z cech sposobu według wynalazku, stosowana dla wytworzenia odpowiedniego estru. Jako że aktywator ma tendencję do uprzywilejowania powstawania bezwodnika, tzn. zwiększa szybkość drugiej reakcji w równaniu (4), więc jeżeli potrzebne jest wyodrębnienie przejściowego estru, aktywator nie powinien być stosowany.

Oczywiste jest, że reakcje opisane powyżej, przebiegające w jednym lub dwóch etapach, prowadzą same przez się do procesu ciągłego, w którym reagenty i katalizator, korzystnie w połączeniu z aktywatorem, dostarcza się w sposób ciągły do odpowiedniej strefy reakcji, a mieszaninę reakcyjną w sposób ciągły oddestylowuje się w celu wydzielenia lotnych składników organicznych oraz wytworzenia czystego produktu zawierającego zasadniczo bezwodnik kwasu karboksylowego oraz, że przy zawracaniu pozostałych składników organicznych i w przypadku reakcji w fazie ciekłej, zawraca się do środowiska reakcji również pozostałość zawierającą frakcję metalu szlachetnego VIII grupy (oraz zawarty w niej aktywator). W przypadku opisywanego ciągłego prowadzenia procesu, oczywiste jest, że połowa części chlorowcowej pozostaje w układzie podlegając ciągle jedynie przypadkowym stra-

tom lub oczyszczaniu. Małe ilości chlorowca, które od czasu do czasu muszą być dodane najkorzystniej wprowadza się w formie chlorowcopochodnej węglowodoru, lecz jak wykazano to powyżej połowę chlorowca można również dostarczać w postaci innej chlorowcopochodnej organicznej lub w postaci chlorowcowodoru, albo innej nieorganicznej chlorowcopochodnej, na przykład soli, takich jak sól metalu alkalicznego lub innych metali, albo jako pierwiastkowy jod czy brom.

Jak wykazano uprzednio, reakcję karbonylowania realizuje się w razie potrzeby w fazie gazowej przy odpowiedniej regulacji całkowitego ciśnienia w zależności od temperatury tak, żeby reagenty wchodzące w kontakt z katalizatorem pozostawały w postaci par.

W przypadku prowadzenia procesu w fazie gazowej, jak również w przypadku prowadzenia procesu w fazie ciekłej możliwe jest, w razie potrzeby, osadzenie katalizatora i aktywatora, tj. składników katalizujących na nośniku zwykłego typu, takim jak tlenek glinu, krzemionka, węgiel krzemu, tlenek cynkowy, węgiel, boksyt, glina i tym podobne. Składniki katalizujące można nanieść w zwykły sposób, na przykład przez nasycenie nośnika roztworem katalizatora lub katalizatora i aktywatora, a następnie wysuszenie. Stężenie składnika katalizującego na nośniku może zmieniać się w szerokim zakresie, na przykład w granicach 0,01–10 procent wagowych lub wyżej.

Sposób według wynalazku wyjaśniony jest w poniższych przykładach, które dokładniej ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. W autoklawie ze stali nierdzewnej z mieszadłem, ogrzewano w temperaturze 150°C octan metylu (300 części), eter dwumetylowy (182 części), jodek litu (8,8 części), jodek metylu (65 części), uwodniony trójchlorek rodu (3 części) i pył chromu metalicznego (3 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 56,0 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 8,75 atm).

Po 10 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 54% bezwodnika octowego (407 części) i 31% octanu metylu (233 części). Pozostałość mieszaniny reakcyjnej zawierała nieprzereagowane substraty, związki przejściowe i katalizator.

Przykład II. Przykład I powtórzono, lecz z użyciem odpowiednich ilości jodku litu zamiast jodku metylu i sproszkowanego chromu metalicznego. Otrzymano odpowiednio bezwodnik octowy i octan metylu.

Przykład III. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 150°C eter dwumetylowy (187 części), bezwodnik octowy (408 części), jodek litu (70 części) i uwodniony trójchlorek rodu (3 części), w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 45,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 2,8 atm).

Po 10 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 64% bezwodnika octowego (498 części) i 21,5% octanu metylu (167 części).

Przykład IV. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jod (18,5 części) i proszek chromu metalicznego (3 części) w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm).

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 59% bezwodnika octowego (121 części). W tym i następnych przykładach, gdy podany jest wynik analizy zawartości wytworzonego bezwodnika, pozostałość mieszaniny reakcyjnej w każdym przypadku złożona jest z nieprzereagowanych substratów, związków pośrednich i katalizatora, o ile nie wskazano inaczej.

Przykład V. W autoklawie ze stali nierdzewnej ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (600 części), jodek metylu (65 części), jodek litu (9 części), proszek chromu metalicznego (3 części) i chlorek rodu (3 części) w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm). Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 71,1% bezwodnika octowego (601 części).

Przykład VI. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek glinu (17,5 części) i proszek chromu metalicznego (1 część) w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm).

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 67,6% bezwodnika octowego (141 części).

Przykład VII. W naczyniu ciśnieniowym wyposażonym w mieszadło i wyłożonym szkłem, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek magnezu (17,5 części) i proszek chromu metalicznego (jedna część) w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 40% bezwodnika octowego (76 części).

Przykład VIII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm), octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części) i bezwodny jodek chromawy (20 części). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 52,2% bezwodnika octowego (104 części).

Przykład IX. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C, octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części),

jodek metylu (18,5 części), proszek chromu metalicznego (1 część) i dwutlenek tytanu (3 części) w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 39% bezwodnika octowego (81 części).

Przykład X. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną i wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek metylu (18,5 części) i karbonyl chromu (5,7 części), w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 51% bezwodnika octowego (103 części).

Przykład XI. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek metylu (18,5 części) i proszek chromu metalicznego (3 części), w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 31% bezwodnika octowego (103 części).

Przykład XII. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm) octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), sproszkowany chrom metaliczny (jedna część), tlenek aluminium (2,5 części), jodek metylu (18,5 części). Po 4 godzinach reakcji, analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 59% bezwodnika octowego (122 części).

Przykład XIII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm), octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek metylu (37 części), karbonyl chromu (2,2 części) i tlenek glinu (jedna część). Po 3 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 56% bezwodnika octowego (127 części).

Przykład XIV. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenu węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atm, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atm), octan metylu (600 części), jodek litu (140 części) i uwodniony trójklorek rodu (6 części). Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 75,2% bezwodnika octowego (7,7 części).

Przykład XV. W autoklawie ze stali nie-

rdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atn, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn) octan metylu (600 części), jodek metylu (35 części), jodek litu (70 części) i uwodniony trójklorek rodu (3 części). Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 78,4% bezwodnika octowego (707 części).

Przykład XVI. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (600 części), octan litu (17 części), jodek litu (35 części) i uwodniony chlorek rodu (3 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atn, początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn). Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 68% bezwodnika.

Przykład XVII. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 225°C octan metylu (300 części), jodek metylu (35 części) i trójklorek irydu (2,2 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 70,3 atn, ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 22,4 atn). Po 14 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22% bezwodnika octowego. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej złożona jest z nieprzereagowanych surowców, produktów pośrednich i katalizatora.

Przykład XVIII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), jodek metylu (18,5 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), sproszkowany chrom metaliczny (1,0 części) i metylan sodu (7,0 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atn, ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn). Po 4 godzinach reakcji, analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22,5% bezwodnika octowego (41,5 części).

Przykład XIX. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), sześciokarbonyl molibdenu (1,5 części) i jodek litu (2,5 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atn, ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn). Po 4 godzinach reakcji, analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 40,4% bezwodnika octowego (82,7 części).

Przykład XX. W naczyniu ciśnieniowym z mieszadłem ogrzewano w temperaturze 175°C benzoan fenylu (150 części), jodobenzen (5 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek litu (8 części), sproszkowany chrom metaliczny (1 część) i benzen (100 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 35 atn, cząstkowe ciśnienie tlenku węgla 24,5 atn). Po 10 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą

chromatografii gazowej wykazała zawartość 36% bezwodnika benzoowego.

Przykład XXI. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C kaprylan heptylu (600 części), uwodniony trójklorek rodu (3 części), jodek litu (170 części) i sproszkowany chrom metaliczny (3 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 35 atn). Po 12 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykazuje zawartość 24% bezwodnika kaprylowego (190 części).

Przykład XXII. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 150°C eter dwuetylowy (100 części), octan metylu (300 części), jodek metylu (74 części) i trójklorek rodu (3 części) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 56,0 atn, ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 8,4 atn). Po 2 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazuje zawartość 76% octanu metylu (489 części) i niewielkie ilości bezwodnika octowego.

Przykład XXIII. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu (150 części), uwodniony trójklorek rodu (0,75 części), jodek ceru (24,7 części) i sproszkowany chrom metaliczny (1 część) w atmosferze tlenku węgla (ciśnienie całkowite 24,5 atn, ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn). Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22,1% bezwodnika octowego (41,5 części).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodników kwasów jednokarboksylowych, **znamienny tym**, że ester niższego alkilu niższego kwasu alkanokarboksylowego lub eter niższego alkilu, tlenek węgla i halogenek, taki jak jodek lub bromek poddaje się reakcji w warunkach zasadniczo bezwodnych, w temperaturze 20–500°C i pod ciśnieniem cząstkowym tlenku węgla 0,007–1050 atn, w obecności metalu szlachetnego z VIII grupy, takiego jak rod, iryd, platyna lub osm jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako bromek lub jodek stosuje się bromek lub jodek niższego węglowodoru.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że otrzymany bezwodnik wyodrębnia się ze środowiska reakcji, a pozostałe składniki mieszaniny reakcyjnej zawraca się do strefy reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się jodek acetylu i octan metylu, przy czym jodek acetylu otrzymuje się przez karbonylowanie jodku metylu w fazie ciekłej, w obecności metalu szlachetnego z VIII grupy jako katalizatora.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w połączeniu z metalem szlachetnym z VIII grupy stosuje się promotor.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się promotor, który zawiera pierwiastek o

ciężarze atomowym większym niż 5 z grup IA, IIA, IIIA, IVB lub VIB, metal nieszlachetny VIII grupy lub metal z grupy lantanowców i aktynowców układu okresowego.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym, że** 5

stosuje się promotor, który stanowi pierwiastek z tych grup o niższym ciężarze atomowym.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym, że** jako promotor stosuje się lit, magnez, wapń, tytan, chrom, żelazo, nikiel lub glin.