



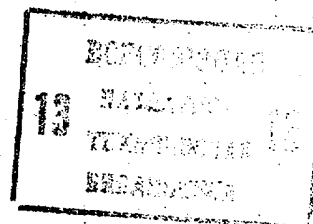
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(51) **SU** (11) **1026650** **A**

3 (51) С 07 С 51/12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

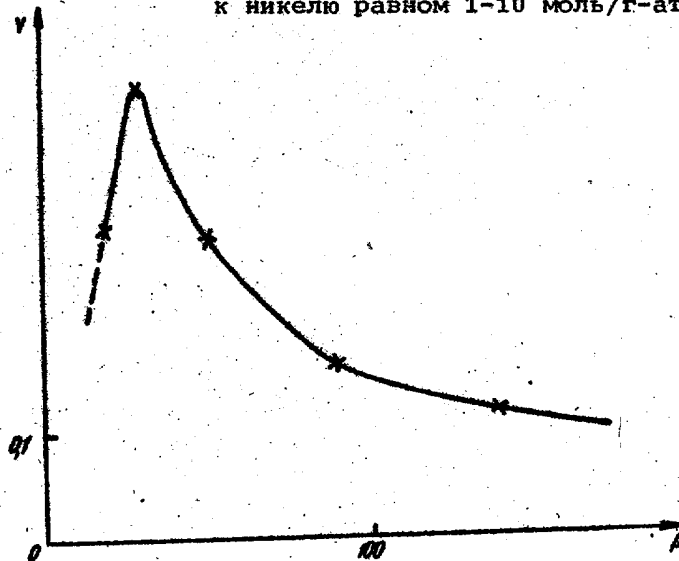
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2912053/23-04
(22) 23.04.80
(31) 7911209
(32) 25.04.79
(33) Франция
(46) 30.06.83. Вкл. № 24
(72) Жан Готье-Лафайе и Робер Перрон
(Франция)
(71) Рон-Пуленк Эндоустри (Франция)
(53) 547.29.07
(56) 1. Патент США № 2729651,
кл. 260-343.5, опублик. 1958.
2. Патент ФРГ № 933148,
кл. 12 о 11, опублик. 1955.
3. Патент Франции № 2370023,
кл. С 07 С 53/00, опублик. 1976
(прототип).
(54) (57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНО-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ общей формулы (I)
$$R-COOH$$

где R - метил, этил или бензил,
путем жидкофазного карбонилирова-
ния спирта общей формулы (II)
$$R-OH$$

где R имеет указанные значения,
при 150-210°C, парциальном давлении
окси углерода 20-140 атм с исполь-
зованием никельсодержащего катали-
затора в количестве 50-320 мг-ат.
никеля на 1 л реакционной смеси в
присутствии галоидалкила, отли-
чающийся тем, что, с целью
упрощения и повышения производи-
тельности, процесс проводят в при-
сутствии галогенида щелочного или
щелочноземельного металла в среде
растворителя, выбранного из группы,
состоящей из тетраметиленсульфона,
тетраглима, N,N-ди-(алкил C₁-C₄)-ацет-
амида, N,N-дибутилформамида, N,N-
диэтилтолуамида, N-(алкил C₁-C₄)-
пирролидона, N-метилпиперидона, при
объемном соотношении спирт - раст-
воритель равном 1:0,4-4, при соот-
ношении галоидалкила к никелю рав-
ном 1-10 моль/г-ат. и галогенида ще-
лочного или щелочноземельного металла
к никелю равном 1-10 моль/г-ат.



(51) **SU** (11) **1026650** **A**

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве галоидалкила используют иодистый алкил C_1-C_4 .

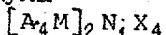
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве галогенида щелочного или щелочноземельного металла используют иодид.

1

Изобретение относится к способу получения карбоновых кислот, в частности уксусной кислоты, карбонилированием спирта.

Уксусную кислоту можно получать карбонилированием метанола при сравнительно жестких условиях в присутствии никеля и свободного или связанного галогена.

Известен способ получения уксусной кислоты путем карбонилирования метанола в присутствии комплексов никеля, полученных реакцией галогенидов никеля с галогенидами четвертичного аммония (или фосфония) общей формулы



где X - бром или иод;

M - фосфор или азот;

A - например, радикал низшего алкила.

Комплексы вводят в реакцию в указанной форме [1].

Однако, хотя давление при реакции карбонилирования повышенное (порядка 700 атм), эффективность каталитической системы очень небольшая (около 30 г/ч.л) в расчете на сумму полученных уксусной кислоты и метилацетата.

Производительность, выраженную или по отношению к реакционному объему, или по отношению к применяемой массе никеля, можно заметно улучшить, вводя в реакцию галогенид никеля и галогенид четвертичного аммония (или фосфония) в количествах, превышающих количества, которые требуют стехиометрия образования комплексов указанной формулы [2].

Однако даже в этом случае процесс ведут при очень высоком давлении.

Известны каталитические системы, позволяющие проводить карбонилирование метанола при менее жестких условиях давления.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ получения уксусной кислоты путем карбонилирования метанола в присутствии по меньшей мере 10 моль иодистого метила на 100 моль метанола, никеля и свободного и/или связанного с никелем фосфина при давлении ниже 70 атм [3].

2

Однако эффективность такой системы небольшая (около 200 г/ч.л). Кроме того, известный способ характеризуется нестойкостью, высокой стоимостью вследствие применения дорогостоящих фосфинов и требует использования коррозионно-стойкого оборудования из-за наличия больших количеств иодистого метила.

Цель изобретения - повышение производительности процесса и его упрощение путем исключения фосфинов и уменьшения количества используемого галоидного алкила.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения монокарбоновых кислот общей формулы



где R - метил, этил или бензил, путем жидкофазного карбонилирования спирта общей формулы



где R имеет указанные значения, при 150-210°C, парциальном давлении окиси углерода 20-140 атм с использованием никельсодержащего катализатора в количестве 50-320 мг-ат. никеля на 1 л реакционной смеси в присутствии галоидалкила, процесс проводят в присутствии галогенида щелочного или щелочноземельного металла в среде растворителя, выбранного из группы, состоящей из тетраметилсульфона, тетраглима, N,N-ди-(алкил C_1-C_4)-ацетамиды, N,N-дибутилформамида, N,N-диэтилтолуоламида, N-(алкил C_1-C_4)-пирролидона, N-метилпиперидона, при объемном соотношении спирт - растворитель равном 1:0,4-4, при соотношении галоидалкила к никелю равном 1-10 моль/г-ат. и галогенида щелочного или щелочноземельного металла к никелю равном 1-10 моль/г-ат.

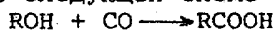
В качестве галоидалкила используют иодистый алкил C_1-C_4 .

В качестве галогенида щелочного или щелочноземельного металла используют иодид.

Система позволяет работать при температурах выше 150°C и, следовательно, достигать повышенной часовой производительности, устранять период инициирования реакции, работать при низком парциальном давлении окиси углерода и с ограниченным количеством галоидного алкила, уменьшая

таким путем коррозию аппаратуры и способствуя рециркуляции каталитической композиции. Кроме того, при карбонилировании метанола в уксусную кислоту получают неудовлетворительные результаты, если парциальное давление окиси углерода повышенное.

Согласно изобретению осуществляют реакцию окиси углерода с соответствующим спиртом для получения соответствующей карбоновой кислоты, т.е. содержащей на один атом углерода в молекуле больше, чем исходный спирт, по следующей схеме



где R - преимущественно метил.

Для осуществления предлагаемого способа необходимо использовать никель, который можно вводить в форме металла (например, никель Ренея) или в любой другой удобной форме. В качестве источника никеля можно применять карбонат, окись, гидроокись, галогениды, в частности йодид, и карбоксилаты, в частности ацетат, а также карбонил никеля. Преимущественно используют никель Ренея, йодид, ацетат и карбонил никеля. Содержание никеля, которое оказывает влияние на скорость реакции, определяется в зависимости от скорости реакции и в оптимальном случае составляет 50 - 300 мг-ат. на 1 л раствора.

В качестве щелочного или щелочноземельного галогенида могут быть использованы хлориды, бромиды и щелочные или щелочноземельные йодиды, преимущественно щелочные или щелочноземельные йодиды, в особенности йодид натрия или калия. Количество щелочного или щелочноземельного галогенида можно изменять в широких пределах, и в оптимальном случае это содержание составляет 1 - 10 моль галогенида на 1 г-ат. никеля, присутствующего в реакционной среде.

Кроме того, предлагаемый способ требует присутствия галоидалкила, где галоид представляет собой хлор, бром или преимущественно йод. Галоидалкил может образовываться из таких галоидпроизводных, как Cl_2 , Br_2 , I_2 , HCl , HBr , HJ , $NiBr_2$ и NiI_2 , и спирта (исходный материал).

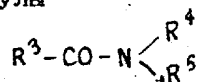
Когда галоидированное производное выбирают среди соединений никеля, его можно рассматривать как источник не только галоидалкила, но и как источник металлического катализатора. В этом случае предпочтительно загружать сначала галоидалкил и/или источник, отличный от указанных галогенидов никеля.

Изобретением предусматривается использование хлоридов, бромидов и йодидов низших алкилов, имеющих 1 -

4 атомов углерода, таких как бромид и йодид метила, бромид и йодид этила и йодид бутила, преимущественно йодид метила, йод или йодистоводородная кислота. В оптимальном случае количество галоидированного активатора составляет 1 - 10 моль (в пересчете на галоид) на 1 г-ат. никеля, присутствующего в реакционной среде.

Для осуществления предлагаемого способа необходимо использовать определенный растворитель. Эти растворители могут быть образованы тетраметилсульфоном и его производными, полученными заменой одного или нескольких атомов водорода на низшие алкильные радикалы.

Предпочтительно использовать растворители, образованные соединениями формулы



в частности N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-дибутилформамид, N,N-диметилацетамид, N,N-диэтилацетамид, N,N-дициклогексилацетамид, N,N-диметилпропионамид, N,N-диэтилпропионамид, N,N-дициклогексилпропионамид, N,N-диэтил-n-бутирамид, N,N-диметилбензамид, N,N-дициклогексилбензамид, N,N-диэтил-m-толуамид, N-ацетилпирролидин, N-ацетилпиперидин, N-n-бутирилпиперидин, 2-N-метилпирролидон, 2-N-этилпирролидон, 2-N-метилпиперидон, N-метилкапролактam, преимущественно 2-N-метилпирролидон.

Количество растворителя в значительной степени влияет на скорость реакции и зависит от природы спирта, который подвергают карбонилированию, и растворителя и от других параметров реакции.

Содержание растворителя составляет в оптимальном случае не менее 20 об. % от количества спирта. Так, при получении уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии N-метилпирролидона, количество последнего составляет преимущественно не менее 40 об. % метанола.

Очищать или сушить спирт нет необходимости; можно использовать технические спирты, содержащие небольшие количества воды.

Процесс карбонилирования согласно предлагаемому способу проводят в жидкой фазе под давлением выше атмосферного, однако парциальное давление окиси углерода ниже 150 атм, предпочтительно 20-140 атм.

Окись углерода используют в чистой форме, в виде промышленного продукта. Однако присутствие таких примесей, как например углекислый газ,

кислород, метан и азот, а также водород, не мешает проведению процесса.

В конце реакции реакционную смесь разделяют на различные компоненты любым способом, например перегонкой.

Пример 1. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 7,02 г (49 ммоль) йодистого метила, 12 г (72 ммоль) йодистого калия и 20 мг-ат. никеля в форме тетракарбонилникеля (2,6 мл), устанавливают давление 45 атм при помощи смеси CO - H₂ в соотношении 2:1, затем перемешивают, используя систему возвратно-поступательного движения. Температуру в автоклаве доводят до 150°C приблизительно в течение 20 мин при помощи кольцевой печи. Давление в автоклаве достигает 60 атм и поддерживается при этом значении повторными загрузками окиси углерода. По истечении 1 ч нагревание и перемешивание прекращают (полная абсорбция окиси углерода наступает при 64 атм). Затем автоклав охлаждают и дегазируют.

Полученную реакционную смесь после разбавления анализируют методом газовой хроматографии. Получают 8,7 г метилацетата и 18,1 г уксусной кислоты. Производительность по кислоте 250 г/ч.л. Выход уксусной кислоты составляет 45,3%. Выход метилацетата 17,5%. Конверсия метанола 80,5%.

Пример 2 (контрольный). Процесс ведут аналогично примеру 1, исключив йодистый калий. Получают 2,9 г метилацетата и 1,2 г уксусной кислоты. Производительность по кислоте 36 г/ч.л.

Пример 3 (контрольный). Процесс ведут аналогично примеру 1, исключив йодистый метил и загрузив только 20 мл метанола. Не получают ни уксусной кислоты, ни метилацетата.

Пример 4 - 9. Процесс ведут аналогично примеру 1, но используют различные йодиды щелочных или щелочноземельных металлов.

Результаты приведены в табл. 1.

Примеры 10 - 14. Процесс ведут аналогично примеру 1, но загружают 70 мл различных растворителей.

Результаты приведены в табл. 2.

Примеры 15 - 19. В автоклав, аналогичный использованному в примере 1, загружают 27 мл метанола, 70 мл растворителя, йодистый метил, 100 ммоль йодистого натрия и 20 мг-ат. никеля в форме тетракарбонилникеля. Устанавливают давление 45 атм при помощи окиси углерода, затем включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до

150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление в автоклаве достигает 60 атм и поддерживается при этом значении повторными загрузками окиси углерода. Продолжительность реакции 2 ч.

Результаты приведены в табл. 3.

Пр = 180 г/ч.л в примере 15 и 165 г/ч.л в примере 16.

Пример 20. Аналогично примерам 15 - 19 в автоклав загружают 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄, 72 ммоль KI, 43 ммоль CH₃I, 27 мл этанола и 70 мл N-метилпирролидона. Начальное давление в автоклаве 23 атм, температура 150°C. Общее давление поддерживается при 40 атм повторными загрузками окиси углерода. Продолжительность реакции 5 ч. Получают 6,3 г пропионовой кислоты.

Пример 21. Аналогично примеру 20 в автоклав загружают 10 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄, 72 ммоль KI, 50 ммоль CH₃I, 27 мл бензилового спирта и 70 мл N-метилпирролидона. Продолжительность реакции 4 ч. Получают 24,2 г фенилуксусной кислоты.

Пример 22. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 20 мл метанола, 80 мл N-метилпирролидона, 102 ммоль NaCl, 35 ммоль йода и 32 мг-ат. никеля в форме Ni(OAc)₂ · 4H₂O. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси CO - H₂ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 180°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO. Продолжительность реакции при указанной температуре 2 ч. Получают 3,6 г метилацетата и 20,2 г уксусной кислоты.

Пример 23. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 60 мл N,N-диметилацетамида, 43 ммоль NaBr, 125 ммоль n-C₄H₉I и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 40 атм при помощи окиси углерода и включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 170°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO. Время реакции при указанной температуре 1 ч 55 мин. Получают 6,8 г метилацетата и 19,6 г уксусной кислоты. (Пр = 130 г/ч.л).

Пример 24. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 30 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 100 ммоль NaI, 123 ммоль C₂H₅I и 4,2 г никеля Ренея. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси CO - H₂

в соотношении 2:1, включают систему перемешивания и температуру в автоклаве доводят до 185°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Время реакции при указанной температуре 1 ч 5 мин. Получают 1 г метилацетата и 28,2 г уксусной кислоты (Пр = 270 г/ч.л.).

Пример 25. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 25 мл метанола, 60 мл N,N-диметилацетамида, 66 ммоль NaJ, 200 ммоль C₂H₅Br и 19 мг-ат. никеля в форме Ni₂J. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси СО - Н₂ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 165°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч 25 мин. Получают 7,5 г метилацетата и 15,2 г уксусной кислоты (Пр = 150 г/ч.л.).

Пример 26. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 50 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 30 атм при помощи окиси углерода, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 4 ч 30 мин. Получают 2,5 г метилацетата и 41,2 г уксусной кислоты (Пр = 96 г/ч.л.).

Пример 27. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 47 мл метанола, 50 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 47 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 25 атм при помощи окиси углерода, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 6 ч 30 мин, получают 14,4 г метилацетата и 39 г уксусной кислоты.

Пример 28. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 67 мл метанола, 30 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 48 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 25 атм при помощи окиси углеро-

да, включают перемешивание. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 4 ч. Получают 10,7 г метилацетата и 4,2 г уксусной кислоты.

Пример 29. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 20 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 164 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси СО - Н₂ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 2 ч. Получают 8,0 г метилацетата и 29 г уксусной кислоты (Пр = 180 г/ч.л.).

Пример 30. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 29,5 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 10 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси СО - Н₂ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 2,65 г метилацетата и 0,18 г уксусной кислоты.

Пример 31. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 100 ммоль KJ, 50 ммоль CH₃J и 20 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси СО - Н₂ в соотношении 2:1, включают перемешивание. Температуру в автоклаве доводят до 210°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 0,98 г метилацетата и 36,5 г уксусной кислоты (Пр = 375 г/ч.л.).

Пример 32. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль KJ, 49 ммоль CH₃J и 5 мг-ат. никеля в форме Ni(CO)₄. Устанавливают давление 22 атм при помощи окиси углерода, включают систему переме-

шивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 5 ч. Получают 7,7 г метилацетата и 14,7 г уксусной кислоты.

Пример 33. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 51 ммоль CH_3I , 100 ммоль KJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси CO - H_2 в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 180°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 5,8 г метилацетата и 31,3 г уксусной кислоты ($\text{Pr} = 360 \text{ г/ч.л.}$).

Пример 34. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 40 ммоль CH_3I , 72 ммоль KJ и 10 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 25 атм при помощи окиси углерода. Включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 5 ч. Получают 4,5 г метилацетата и 37,2 г уксусной кислоты.

Пример 35. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 49 ммоль CH_3J , 100 ммоль KJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси $\text{CO} - \text{H}_2$ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при величине 60 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,5 г метилацетата и 22,7 г уксусной кислоты ($\text{Pr} = 295 \text{ г/ч.л.}$).

Пример 36. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 20 ммоль KJ, 51 ммоль CH_3J и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси $\text{CO} - \text{H}_2$ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение

ние приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 7 г метилацетата и 5,5 г уксусной кислоты (Пр = 110 г/ч.л.).

Пример 37. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 49 ммоль CH_3I , 150 ммоль KJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм. при помощи смеси $\text{CO} - \text{H}_2$ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,8 г метилацетата и 25,4 г уксусной кислоты ($\text{Pr} = 215 \text{ г/ч.л.}$).

Пример 38. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 28,5 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 28 ммоль CH_3I , 72 ммоль KJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси CO - H_2 в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 9,95 г метилацетата и 3,4 г уксусной кислоты (Пр = 110 г/ч.л).

40 Пример 39. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 100 ммоль KJ, 50 ммоль CH_3J и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси $\text{CO} - \text{H}_2$ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой CO . Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,3 г метилацетата и 20,2 г уксусной кислоты (Пр = 270 г/ч.л).

Пример 40. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 45 ммоль CH_3J , 40 ммоль KJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси $\text{CO} - \text{H}_2$ в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение

приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,15 г метилацетата и 9,9 г уксусной кислоты (Пр = 165 г/ч.л).

Пример 41. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 25 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона, 72 ммоль КJ, 81 ммоль CH_3J и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 45 атм при помощи смеси СО - H_2 в соотношении 2:1, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 60 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,1 г метилацетата и 19,9 г уксусной кислоты (Пр = 265 г/ч.л).

Пример 42. В автоклав из тантала емкостью 225 мл загружают 23 мл метанола, 64 мл N-метилпирролидона, 73 ммоль NaJ, 49 ммоль CH_3J и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 23 атм при помощи окиси углерода, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при значении 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают

10 г метилацетата и 11,3 г уксусной кислоты (Пр = 200 г/ч.л).

Пример 43. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 28 мл метанола, 64 мл N-метилпирролидона, 49 ммоль CH_3J , 73 ммоль NaJ и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Устанавливают давление 23 атм при помощи окиси углерода, включают систему перемешивания. Температуру в автоклаве доводят до 150°C в течение приблизительно 20 мин. Давление поддерживают при величине 40 атм повторными загрузками чистой СО. Продолжительность реакции при указанной температуре 1 ч. Получают 8,2 г метилацетата и 16,1 г уксусной кислоты (Пр = 220 г/ч.л).

Примеры 44 - 47. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл загружают 50 ммоль CH_3J , 72 ммоль КJ, 27 мл метанола, 70 мл N-метилпирролидона и 20 мг-ат. никеля в форме $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Реакцию ведут при 150°C с исключительно чистой окисью углерода.

Парциальное давление одноокиси углерода (при температуре реакции) и результаты приведены в табл. 4.

Исходя из приведенных в табл. 4 данных установлена графическая зависимость влияния парциального давления (Р) окиси углерода, нанесенного на абсциссе и выраженного в атмосферах на скорость реакции (V), нанесенную на ординате и выраженную в молях окиси углерода, абсорбированной за 1 ч реакции (см. чертж).

Т а б л и ц а 1.

Пример	Йодид	Содержание J^- , ммоль	Результаты		
			АсОме*, г	АсОН**, г	Пр,*** г/ч.л
4	LiJ	100	8,8	17,5	245
5	KJ	100	8,5	22,7	295
6	NaJ	100	8,15	22,3	290
7	CsJ	100	7,15	14,3	200
8	CaJ ₂	173	6,15	23,8	290
9	MgJ ₂	**** 200	6,3	9,95	150

* Метилацетат

** Уксусная кислота

*** Производительность по уксусной кислоте, полученной за 1 ч и на 1 л реакционного объема

**** $\text{MgJ}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Т а б л и ц а 2

Пример	Растворитель	АсОМе, г	АсОН, г
10	Тетраметиленсульфон	9,4	4,2
11	Тетраметилмочевина	5,8	-
12	Тетраглим*	14,3	10,5
13	Диметилформамид	4,4	-
14	Диметилацетамид	12,0	8,2

* Опыт осуществляют с 100 ммоль КJ в течение 3 ч 45 мин

Т а б л и ц а 3

Пример	Содержание CH_3J , ммоль	Растворитель	АсОМе, г	АсОН, г
15	52	N,N-диэтилацетамид	10,2	27,2
16	51	N-этилпирролидон	8,1	26,2
17	51	N,N-диэтил-m-толуамид	14,3	10,1
18	50	N,N-дибутилформамид	13,6	5,1
19	49	N-метилпиперидон	9,3	12,9

Т а б л и ц а 4

Пример	p_{CO} , атм.	Продолжительность реакции	V , моль/ч	Результат*
44	20	4 ч	0,29	91,7
26	30	4 ч 30 мин	0,43	100
45	50	5 ч 20 мин	0,28	99
46	90	5 ч	0,16	72,4
47	140	22 ч	0,12	100

* Число молей АсОН и АсОМе, образованных на 100 моль метанола, введенных в реакцию

Составитель В. Жестков
Редактор А. Огар Техред С. Мигунова Корректор А. Дзятко

Заказ 4589/51

Тираж 418

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4