



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.04.1968 (P. 126252)

Pierwszeństwo: 05.04.1967 dla zastrz. 1, 3—5
i 8—13

30.01.1968 dla zastrz. 2, 6 i 7
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 120,27
120,11

MKP C07c 51/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. O. Box 1000, 01-001 Łódź

Twórcy wynalazku: Frank Edward Paulik, Arnold Hershman, James
Frank Roth, John Harvey Craddock, Walter Robert
Knox, Robert George Schultz

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis, Missouri
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób karbonylowania alkoholi, estrów, eterów lub halogenków alkilowych albo arylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób karbonylowania alkoholi, eterów, estrów lub halogenków alkilowych o 1—10 atomach węgla, albo alkoholi, eterów, estrów lub halogenków arylowych o 6—10 atomach węgla, w celu otrzymania mieszaniny zawierającej kwas karboksylowy i ester tego kwasu z alkoholem.

Proces karboksylowania alkoholi w celu otrzymania kwasów karboksylowych jest znany i stosowany zwłaszcza przy wytwarzaniu kwasu octowego z metanolu. Reakcje te prowadzi się w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, zarówno w fazie gazowej w obecności stałego katalizatora jak i w fazie ciekłej. Do syntezy kwasu octowego z metanolu i tlenku węgla stosuje się takie katalizatory, jak kwas fosforowy, fosforany, węgiel aktywny, sole metali ciężkich, takie jak chlorek cynku, chlorek miedzi, krzemiany metali lub trójfluorek boru, w różnym stopniu uwodnienia. Proces prowadzi się w temperaturze około 400°C i pod ciśnieniem około 700 kG/cm². Jednakże nawet w tych warunkach wydajność procesu jest niewielka.

Znane są też procesy przebiegające w nieco łagodniejszych warunkach, np. w temperaturze 330—340°C w obecności ciekłego kwasu fosforowego zawierającego fosforan miedzi, w temperaturze 300—500°C i pod ciśnieniem 140—280 kG/cm² w obecności węgla aktywowanego nasyconego kwasem fosforowym, w temperaturze 260—360°C i pod ciśnie-

2

niem 195—1050 kG/cm² w obecności karbonylków metali, takich jak żelazo, kobalt lub nikiel, razem z ich chlorowcowymi pochodnymi lub wolnymi chlorowcami, w fazie ciekłej. Jednakże i w tych procesach wydajność kwasu karboksylowego jest niedostateczna.

Wadą znanych sposobów jest nietrwałość i mała aktywność katalizatora oraz niedostateczne selektywność procesu. Szczególną wadę stanowi to, że przy stosowaniu jako katalizatorów karbonylków metali, ewentualnie modyfikowanych, takich jak ośmiokarbonylek dwukobaltu, karbonylek żelaza lub karbonylek niklu, w celu uniknięcia rozkładu tych katalizatorów trzeba stosować bardzo wysokie ciśnienie cząstkowe tlenku węgla. Na przykład, jeżeli proces prowadzi się w obecności Co₂/CO₈, wówczas w normalnej temperaturze procesu karbonylacji trzeba stosować ciśnienie cząstkowe tlenku węgla około 210—700 kG/cm².

Ze względu na małą aktywność, znane katalizatory trzeba stosować w dużych stężeniach, reakcja przebiega powoli i tylko w wysokiej temperaturze, co zwiększa koszty urządzenia. Z powodu małej selektywności znanych katalizatorów, produkt reakcji zawiera znaczne ilości niepożądanych produktów ubocznych, takich jak etery, aldehydy, wyższe kwasy karboksylowe, dwutlenek węgla, metan i wodę, co zmniejsza wydajność procesu i powoduje konieczność dodatkowego oczyszczania produktu.

Inna wada znanych sposobów polega na tym, że

w celu utrzymania możliwie wysokiej selektywności i wydajności konieczne jest stosowanie praktycznie biorąc chemicznie czystego tlenku węgla. Jeżeli bowiem w przypadku np. katalizatora kobaltowego stosuje się tlenek węgla zanieczyszczony np. wodorem, wówczas powstaje szereg niepożądanych produktów ubocznych, takich jak metan, dwutlenek węgla, aldehydy, alkohole zawierające taką samą liczbę atomów węgla jak żądany kwas karboksylowy oraz kwasy karboksylowe o wyższej liczbie atomów węgla. Produkty gazowe, takie jak metan, dwutlenek węgla i eter dwumetylowy powodują zmniejszenie stosunku ciśnienia cząstkowego tlenku węgla do całkowitego ciśnienia, na skutek czego maleje prędkość procesu karbonylacji, zaś uboczne produkty ciekłe zmuszają do uciążliwego oczyszczania właściwego produktu.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad znanych sposobów karbonylowania. Polega on na tym, że związek alkilowy o 1—10 atomach węgla lub związek arylowy o 6—10 atomach węgla, zwłaszcza alkohol, halogenek, ester lub eter, poddaje się reakcji z tlenkiem węgla w obecności katalizatora złożonego ze składnika czynnego zawierającego metal szlachetny, taki jak rod, iryd, platyna, pallad, osm lub ruten albo ich związki i ze składnika aktywującego, takiego jak brom lub jod albo ich związki. Reakcję prowadzi się w temperaturze wyższej od 50°C, zwłaszcza w temperaturze 50—500°C, przy cząstkowym ciśnieniu tlenku węgla wynoszącym korzystnie 0,07—1050 kG/cm², w fazie ciekłej lub w fazie gazowej. Jeżeli reakcję prowadzi się w fazie gazowej, wówczas przeważnie stosuje się katalizator osadzony na nośniku w postaci porowatego ciała stałego o takiej wielkości cząstek, aby można było wytwarzać zfluidyzowane złożo katalizatora w reaktorze. Korzystnie stosuje się katalizator mający cząstki o rozdrobnieniu 400 mesh do 1,25 cm. Objętość właściwa nośnika wynosi 0,03—2,5 ml/g, korzystnie 0,05—1,5 ml/g. Jeżeli zaś reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, wówczas stosuje się katalizator w roztworze.

Jako nośnik stosuje się np. pumeks, tlenek glinu, krzemionkę, związek krzemionki z tlenkiem glinu, stary lub zdeaktywowany katalizator krakingowy zawierający tlenek glinu i krzemionkę, tlenek magnezu, ziemia okrzemkowa, boksyt, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, glinki naturalne lub postraktowane kwasem, atapulgit, tlenek wapnia, krzemian magnezu, węgiel krzemu, aktywowany lub nieaktywny węgiel, zeolity, zeolitowe sita molekularne, stałe substancje plinkowe, takie jak miodowiec lub porowate polimery organiczne. Nośniki te stosuje się w postaci cząstek o kształtach regularnych lub nieregularnych, np. w postaci rurek włoskowatych, kształtek, wytłoczek, pałeczek ceramicznych, kulek, słuczek itp.

Jak wyżej wspomniano, zasadniczym składnikiem katalizatora jest składnik zawierający rod, iryd, platynę, pallad, osm lub ruten, jego prostą sól, związek organometaliczny lub związek koordynacyjny. Przykładami takich składników zasadniczych są wymienione wyżej metale szlachetne, ich tlenki, chlorki, bromki lub jodki, karbonylki, chlorowco-

fosfor, arsen, antymon lub cynę i rodniki aryłowe o 6—10 atomach węgla i/lub rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla. Przykładami takich związków koordynacyjnych są: Rh Br [(C₆H₅)₃P]₃, RhCl [(C₆H₅)₃P]₃H₂, [(C₆H₅)P]₃Rh(CO)H, [Rh(C₂H₅)Cl]₂, K₄RhCl₂(SnCl₃)₄, [Rh(C₆H₅)₃P]₂(CO)J, RhCl[(C₆H₅)₃P]₂(CH₃J)₂, Rh(SnCl₃)[(C₆H₅)₃P]₃, [(n-C₄H₉)₄P][Rh(CO)J₄], związki o ogólnym wzorze [(n-C₄H₉)₄N][Rh(CO)₂X₂], w którym X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, związki o ogólnym wzorze [(n-C₄H₉)₄As]₂[Rh(CO)₂Y], w którym Y oznacza atom bromu lub jodu, jak również odpowiadające im związki, w których zamiast rodu występują inne, wyżej wymienione metale szlachetne.

Korzystnie jest, jeżeli aktywny składnik katalizatora stanowi związek koordynacyjny wyżej wymienionego metalu szlachetnego, tlenku węgla oraz chlorowca takiego jak chlorek, bromek lub jodek, a także odpowiedniej aminy, organofosfiny, organoarsyny i/lub organostyliny i ewentualnie innych ligandów, np. halogenków, takich jak chlorek, jodek, bromek lub trójklorowocynianu, np. trójkloro-, trójbromo- lub trójjodocynianu, odpowiadających liczbie koordynacyjnej i liczbie oksydacyjnej środkowego atomu metalu, w celu utworzenia koordynacyjnego związku lub kompleksu metalu szlachetnego, na przykład Rh₂(CO)₄Br₂, Rh[(C₆H₅)₃P]₂(CO)Cl, [(C₆H₅)₃P]₃RhJ₃, Pd₂(CO)₂Br₄, Ir[(C₆H₅)₃P]₃(CO)Cl lub [(C₆H₅)₃P]₃Ru(CO)Cl₂.

Przy prowadzeniu procesu według wynalazku w fazie gazowej, jedna lub więcej pozycji liganda środkowego atomu metalu może być zajęta przez grupę przyłączoną do powierzchni nośnika, takiego jak węgiel. Określenie „związek koordynacyjny lub kompleksowy” stosowane w opisie oznacza związek lub kompleks utworzony przez połączenie jednej lub większej liczby cząsteczek lub atomów bogatych w elektrony, zdolnych do niezależnego występowania, z jednej lub wieloma cząsteczkami lub atomami ubogimi w elektrony, które również mogą być zdolne do niezależnego występowania.

Odpowiednie ligandy organoazotowe, organofosforowe, organoarsenowe i organoantymonowe, które mogą zawierać w swoim składzie metal szlachetny na przykład w postaci związku koordynacyjnego rodu, irydu, platyny, palladu, osmu i rutenu stanowią trzeciorzędowe związki organiczne azotu, fosforu, arsenu lub antymonu, w których atomy azotu, arsenu, fosforu i antymonu są trójwartościowe. Związki te są określone w niniejszym opisie jako aminy, fosfiny, arsyny i stybiny. W grupie odpowiednich ligandów zawierających trójwartościowe atomy azotu, fosforu, arsenu i antymonu, zastosowanych do katalizatora według wynalazku, pojedynczy atom azotu, fosforu, arsenu i antymonu ma dostępną lub wolną jedną parę elektronów. Organiczna pochodna trójwartościowego azotu, fosforu, arsenu i antymonu o wspomnianej konfiguracji elektronowej jest odpowiednim ligandem dla metalu szlachetnego występującego w katalizatorze stosowanym w procesie według wynalazku. Rodniki organiczne dowolnej wielkości i dowolnego składu mogą być związane przez azot, fosfor, arsen lub antymon, przy czym jako te rodniki stosuje się rodniki alkilowe lub aryłowe. Jednakże najkorzystniej-

sze ligandy aminowe, fosforowe, arsynewe i stybnowe zawierają w części organicznej co najmniej jeden, a zwłaszcza 1—3 rodników arylowych i/lub aryloksylowych. Ligandy te można przedstawić wzorem MR_3 , w którym M oznacza atom azotu, fosforu, arsenu lub antymonu, a R oznacza rodnik fenyłowy, fenoksylowy, toliłowy lub n-butyłowy, na przykład $N(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_5O)_3$, $As(C_6H_5)_3$, $Sb(C_6H_5)_3$, $P[CH_2(C_6H_5)]_3$.

Jako ligandy związane z metalem szlachetnym i pochodną organiczną fosforu, arsenu lub antymonu, ma rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla, rodniki aryłowe o 6—10 atomach węgla i atomy chlorowca, takie jak chlor, brom i jod. Korzystnie stosuje się katalizator składający się z atomów metalu szlachetnego, który jako ligandy zawiera tlenek węgla i co najmniej jeden chlorowiec, taki jak chlor, brom lub jod, oraz przynajmniej dwa ligandy w postaci związków fosforu, arsenu lub antymonu z rodnikami alkilowymi o 1—10 atomach węgla lub z rodnikami aryłowymi o 6—10 atomach węgla.

Drugim składnikiem złożonego katalizatora, to jest składnikiem aktywującym lub promotorem, jest chlorowiec lub związek chlorowca, np. chlorowcowódór, halogenek alkilowy lub aryłowy, halogenek metalu, halogenek amoniowy, fosfoniowy, arsoniowy, antymoniowy itp., przy czym chlorowiec w tym składniku może być taki sam jak w aktywnym składniku katalizatora lub inny.

Jako chlorowiec w składniku aktywującym korzystnie stosuje się jod lub brom. Jako składniki aktywujące szczególnie korzystnie stosuje się np. związki o wzorze RX_n , w którym R oznacza rodnik alkilowy, alkilenowy lub aryłowy, np. metylowy, fenyłowy lub etylowy, X oznacza atom chloru, bromu lub jodu, a n oznacza liczbę 1—3, związki o wzorze HX , w którym X ma wyżej podane znaczenie, związki o wzorze $RC(O)X$, w którym R i X mają wyżej podane znaczenie, chlorowce X_2 lub X_3 , np. Br_2 , J_2 lub J_3 , związki o wzorze R_nMX , R_nMX_2 lub R_nMX_3 , w których to wzorach R i X mają wyżej podane znaczenie, a M oznacza atom azotu, fosforu, arsenu lub antymonu, np. NH_4J , PH_4J , PH_3J_2 , PH_2Br_2 , $(C_6H_5)_3PJ_2$.

Aktywny składnik katalizatora może być utworzony przed wprowadzeniem go do reaktora lub może być wytworzony na nośniku dopiero w reaktorze. Na przykład, może on być stosowany w postaci metalicznego rodzaju, palladu, platyny, irydu, osmu lub rutenu, w postaci prostej soli tego metalu, karbonyku, soli karbonylowej lub wymienionego wyżej kompleksu. Po wprowadzeniu pierwszego składnika w postaci cieczy lub po osadzeniu go na nośniku, do reaktora wprowadza się drugi składnik katalizatora w postaci gazu lub cieczy, np. w postaci roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku. Albo też pierwszy składnik np. w postaci drobno zmielonego metalu lub jego prostej soli, takiej jak np. RhJ_3 lub IrJ_3 , rozpuszcza się w rozpuszczalniku, przy czym w celu ułatwienia procesu rozpuszczania można przez roztwór przeprowadzać tlenek węgla, korzystnie mieszając i ogrzewając łagodnie, po czym do otrzymanego roztworu dodaje się kwaśny roztwór drugiego składnika, otrzymując roz-

twór złożonego katalizatora, który można stosować w fazie ciekłej lub po osadzeniu na nośniku.

Jako rozpuszczalniki aktywnego składnika katalizatora stosuje się rozpuszczalniki o niskiej temperaturze wrzenia, to jest mające wysoką prężność pary w warunkach procesu. Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki o temperaturze wrzenia 10—120°C, takie jak np. chloroform, czterechlorek węgla, benzen, aceton, metanol, etanol, izopropanol, izobutanol, pentan, heksan, cykloheksan, heptan, toluen, pirydyna, dwuetyloamina, aldehyd octowy, kwas octowy, czterowodorofuran lub woda.

Stały katalizator przygotowuje się przez rozpuszczenie lub rozproszenie składnika metalicznego w rozpuszczalniku, po czym stały nośnik nasycą się tym roztworem lub dyspersją, usuwając następnie nadmiar roztworu lub dyspersji. Nasycony nośnik utrzymuje się następnie w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 15—250°C, ewentualnie pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu odparowania rozpuszczalnika, otrzymując stały katalizator osadzony na nośniku.

Na przykład, sól taką jak $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ lub $PdCl_2$ rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w etanolu, po czym przez roztwór przepuszcza się tlenek węgla, otrzymując jako produkt pośredni $Rh(CO)_2Cl_2$ lub $Pd(CO)_2Cl_2$. Produktem tym nasycą się nośnik lub do roztworu tego produktu dodaje składnik aktywujący w postaci wodnego roztworu jodowodoru, jodku metylu lub innego związku zawierającego jod. Otrzymany roztwór katalizatora stosuje się w tej postaci lub nasycą nim nośnik.

Można też składnik metaliczny, np. $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ lub $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$, rozpuszczać w rozcieńczonym roztworze wodnym, np. kwasu solnego octowego i przez otrzymany roztwór przepuszczać mieszając w temperaturze niższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, np. w temperaturze 60—80°C, środek redukujący, taki jak tlenek węgla, w celu co najmniej częściowego zredukowania metalu.

Zamiast redukcji metalu w składniku metalicznym można też stosować jako produkt wyjściowy związki, w których metal jest zredukowany i wartościowość jego ulega zmianie w czasie wytwarzania katalizatora. Takimi związkami są np. sole jednowartościowego rodzaju, takie jak $Rh[(C_6H_5)_3P]_2Cl$, $Rh[(C_6H_5)_3P]_2(CO)Cl$ lub $Rh[(C_6H_5)_3P]_3H$. Sole takie rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, przez roztwór przeprowadza tlenek węgla, korzystnie mieszając w podwyższonej temperaturze, po czym do roztworu dodaje się kwaśny roztwór drugiego składnika, np. jodku metylu, bromku metylu, jodowodoru, bromowodoru itp.

Jako składniki czynne katalizatora można stosować związki metali szlachetnych o różnym stopniu utlenienia, a także same metale i następnie przeprowadzać je w związki, w których metal szlachetny jest korzystnie jednowartościowy. W przypadku związków, w których metal jest np. trójwartościowy, takich jak np. RhJ_3 , jako środki redukujące stosuje się np. wodór, tlenek węgla, hydrazynę, kwas mrówkowy, fenylhydrazynę itp., a w przypadku metali jako środki utleniające stosuje się np. chlorowce, kwasy mineralne, np. kwas solny, bro-

mowodór, jodowodór lub kwas azotowy, albo nad-tlenki np. nadtlenek wodoru lub nadtlenek kume-nu.

Chociaż dopuszczalny jest każdy stosunek akty-watora, czyli drugiego składnika układu katalitycz-nego, to jednak korzystnie stosunek składnika ak-tywującego do składnika aktywnego, wyrażony ja-ko stosunek atomów chlorowca w składniku akty-wującym do atomów metalu w składniku aktywnym układu katalizującego, wynosi 1:1—2500:1, a zwłaszcza 3:1—300:1.

Jako ciekłe środowisko reakcji w przypadku pro-cesu prowadzonego w fazie ciekłej stosuje się do-wolny rozpuszczalnik odpowiedni dla układu kata-litycznego, a mianowicie czyste alkohole lub mie-szaniny alkoholu będącego surowcem i/lub wytwa-rzanego kwasu karboksylowego i/lub estrów tych dwóch związków.

Korzystnym rozpuszczalnikiem i ciekłym środo-wiskiem reakcji według wynalazku jest taki kwas karboksylowy, który ma być wytwarzany. Można również do mieszaniny reagującej dodać wody, co może mieć korzystny wpływ na prędkość reakcji. Roztwory katalizatora można modyfikować przez dodanie wysokowrzącego, nieaktywnego rozpusz-czalnika, mającego temperaturę wrzenia w warun-kach normalnych wyższą co najmniej o 25°C niż wytwarzany kwas i ester. Nieaktywnie rozpuszczal-niki tego rodzaju obejmują węglowodory nasycone o 10—30 atomach węgla, węglowodory aromatyczne o 12—40 atomach węgla, kwasy organiczne o 3—20 atomach węgla i estry powstałe z wymienionych kwasów i alkoholu poddawanego karbonylacji oraz estry kwasu ortofosforowego i alkoksylowe estry kwasu ortokrzemowego, w których grupa alkoksyl-owa ma tę samą liczbę atomów węgla, co alkohol stosowany jako surowiec i ulegający karbonylacji, jak również pochodne chlorowe, bromowe i jodo-we wszystkich wymienionych rozpuszczalników. Ta-kimi rozpuszczalnikami są przykładowo następujące rozpuszczalniki: dodekan, heksadekan, naftalen, dwufenyl, kwas propionowy, kwas oktanowy, kwas ftalowy, kwas benzoesowy, ester dwuoktylowy kwa-su ftalowego, ester dwumetylowy kwasu ftalowego, ester etylowy kwasu benzoesowego, ester dwude-cylowy kwasu ftalowego, ester dwumetylowy kwa-su adypinowego, ester trójfenylofosforowy, ester trójtoluilofosforowy, ester dwubutylofenylofosfor-owy, ester czterometyloortokrzemowy, ester cztero-butyloortokrzemowy, chloronaftalen, chlorowane dwufenyle itd.

Nieaktywne rozpuszczalniki, jak wspomniano, stanowią związki występujące w mieszaninie pod-dawanej reakcji karbonylacji. W związku z tym jako wsad do reaktora można stosować związki otrzymywane w wyniku tego procesu, na przykład ester zawierający liczbę atomów węgla mniejszą lub większą o 1 lub 2 względnie więcej atomów węgla niż podane wyżej granice. W tych warun-kach, w obecności doprowadzonego alkoholu, takie estry ulegają wymianie aż do ustalenia się stanu równowagi. Można też stosować wysokowrzące nie-aktywne rozpuszczalniki, takie jak ester dwumety-lowy kwasu ftalowego, ze stosunkowo wysoką za-wartością alkoholu i z aktywnym składnikiem ka-

talizatora i aktywatorem. W tej wersji szczególnie odpowiedniej w przypadku reaktora z rozpylaniem gazu, jako surowiec stosuje się ciecz, taką jak al-kohol metylowy, z tlenkiem węgla wprowadzonym w postaci gazowej. Produkty, których głównym składnikiem jest ester metylowy kwasu octowego usuwa się w postaci gazowej, natomiast nie usuwa się cieczy, co stanowi wyraźną zaletę rozwiązania, gdyż unika się konieczności manipulowania katali-zatorem i w konsekwencji obniżenia strat kataliza-tora. Strumień par opuszczający reaktor skrapla się, otrzymując ester metylowy kwasu octowego, który wydziela się z cieczy przez destylację i małą ilość kwasu octowego, który zawraca się. Ester me-tylowy kwasu octowego hydrolizuje się wodą lub parą wodną, otrzymując kwas octowy jako główny produkt, podczas gdy metanol powstający w czasie hydrolizy estru jest zawracany. Innymi ciekłymi środowiskami reakcji są fosfoorganiczne ligandy, stosowane do przygotowywania układu katalitycz-nego. Przykładem takiego związku, działającego jako ciekłe środowisko reakcji jest trójfenylofosfo-ryn. Stosowanie liganda jako rozpuszczalnika i/lub środowiska reakcji wpływa korzystnie na trwałość katalizatora i selektywność procesu.

Jako produkty wyjściowe stosuje się alkohole, ewentualnie zmieszane z eterem, halogenkiem al-kilu lub estrem. Korzystnie jest stosować alkohole mające o jeden atom węgla mniej niż kwas karb-oksylowy jaki ma być wytwarzany. Jako surowce można też stosować halogenek, ester i inne pochod-ne alkoholu. Wielowodorotlenowe alkohole, estry pierścieniowe oraz laktony można również stoso-wać jako produkty wyjściowe przy otrzymywaniu kwasów wielozasadowych, na przykład katechol w celu uzyskania kwasu ortoftalowego, butanoliol-1,4 w celu uzyskania kwasu adypinowego lub tlenek etylenu w celu otrzymania kwasu bursztynowego. Surowce te, poddane działaniu tlenku węgla w obe-čności katalizatora według wynalazku, dają kwasy wielozasadowe lub estry, a także laktony.

Szczególnie korzystnymi produktami wyjściowymi stosowanymi w reakcji karbonylacji sposobem we-dług wynalazku są alkohole alifatyczne o 1—10 atomach węgla, takie jak metanol, etanol, propanol i izopropanol, butanole, pentanole i heksanole oraz wyższe alkohole, takie jak dekanole i ich izomery, a także alkohole aromatyczne o 6—10 atomach wę-gla, np. fenol lub alkohol benzynowy, albo kwas o liczbie atomów węgla większej o 1 od liczby ato-mów węgla w przypadku wyjściowym. Na przykład surowcem dla wytwarzania kwasu octowego może być alkohol metylowy lub jego pochodne, takie jak eter dwumetylowy, octan metylowy i/lub ich mie-szaniny.

Sposobem według wynalazku proces karbonylacji prowadzi się mieszając dokładnie produkt wyjścio-wy, który w zależności od liczby atomów węgla i warunków procesu może występować w postaci pary lub cieczy, z gazowym tlenkiem węgla w fa-zie ciekłej, zawierającej układ katalizujący, taki jak jodokarbonylo-bis-trójfenylofosfina jednowar-tościowego irydu lub rodu ewentualnie w obecności dodatku trójfenylofosfiny i aktywatora zawierające-go chlorowiec, taki jak jodek metylu, w warunkach

temperatury i ciśnienia odpowiednich do otrzymania produktu karbonylacji, przy czym warunki te nie zależą od tego, czy alkohol stosuje się w stanie gazowym czy ciekłym. Reakcję w fazie ciekłej prowadzi się w temperaturze 50–300°C, a korzystnie 100–240°C. Korzystnie przy ciśnieniu cząstkowym tlenku węgla 0,07–1050 kG/cm².

Wprawdzie proces według wynalazku przebiega szczególnie korzystnie w fazie ciekłej, ale można go również prowadzić w fazie gazowej, stosując złożony katalizator osadzony na stałym nośniku, w postaci znanego złoża utworzonego w reaktorze. Reakcję prowadzi się w temperaturze 50–500°C korzystnie 200–400°C, przy cząstkowym ciśnieniu tlenku węgla wynoszącym korzystnie 0,01–1050 kG/cm², a zwłaszcza 0,7–50 kG/cm².

W typowym procesie karbonylacji, przy selektywnym wytwarzaniu kwasu karboksylowego, jeden mol tlenku węgla reaguje z jedną grupą hydroksylową. Tlenek węgla może występować jednak w większej lub mniejszej ilości niż stechiometryczna. Można też stosować strumień technicznego tlenku węgla, zawierający nieaktywne zanieczyszczenia, takie jak wodór, dwutlenek węgla, metan, azot, gazy szlachetne, woda i węglowodory parafinowe o 1–4 atomach węgla. W tych warunkach ogólne ciśnienie w reaktorze powinno być jednak zwiększone celem zachowania wymaganej wartości ciśnienia cząstkowego tlenku węgla. Zawartość tlenku węgla w mieszaninie zasilającej może wynosić 1–99,9% objętościowych, korzystnie 10–99,9% objętościowych, a zwłaszcza 30–70% objętościowych, przy czym resztę stanowią substancje takie jak azot, gazy szlachetne, wodór, dwutlenek węgla, para wodna i węglowodory parafinowe o 1–4 atomach węgla.

Prędkość reakcji zależy od stężenia katalizatora i temperatury. Zwykle stosuje się stężenie składnika zawierającego metal szlachetny na przykład rod, iryd, platynę, pallad, osm lub ruten, czyli pierwszego składnika układu katalizacyjnego, wynoszące w fazie ciekłej korzystnie 10⁻⁶–10⁻¹ mola/litr, a zwłaszcza 10⁻⁴–10⁻² mola/litr. Podwyższenie temperatury zwiększa również prędkość reakcji.

Przy prowadzeniu procesu w fazie ciekłej stężenie nadmiaru liganda, takiego jak organofosfina, organoarsyna lub organostybina, ponad ilość niezbędną dla stechiometrycznego wytworzenia związku koordynacyjnego może wahać się w szerokich granicach, na przykład 10⁻⁶–10 moli/litr, a korzystnie wynosi 10⁻⁴–1 mola/litr roztworu katalizatora. Stężenie drugiego składnika, to jest składnika aktywującego, wynosi od 10⁻⁶ do 18 moli/litr w przeliczeniu na atom chlorowca, a korzystnie wynosi 10⁻⁴–2 moli/litr roztworu katalizatora.

Przy prowadzeniu procesu w fazie gazowej stężenie związku metalu szlachetnego lub pierwszego składnika układu katalizującego osadzonego na stałym podłożu, wynosi korzystnie 0,01–10% wagowych, a zwłaszcza 0,1–5% wagowych, zaś stężenie drugiego składnika wynosi 0,01–30% wagowych, korzystnie 1–20% wagowych, w przeliczeniu na atom chlorowca w nośniku.

Przy stosowaniu mieszaniny alkoholu i estru istnieją szczególne granice stosunku molowego al-

koholu do estru, które prowadzą do określonej proporcji produktów, to jest kwasu i estru. Mianowicie, jeżeli stosuje się mieszaninę o stosunku molowym alkoholu do estru wynoszącym od 0,001 + 1 do 2 : 1, albo prawie czysty ester, wówczas otrzymuje się stosunkowo czysty kwas, mianowicie o czystości wynoszącej prawie 100%. Natomiast przy stosunku alkoholu do estru większym niż 10, a mianowicie od 10 : 1 do 10000 : 1, albo prawie czysty alkohol wówczas sposób według wynalazku można prowadzić dwojako, mianowicie można otrzymywać produkt zawierający prawie 100% estru, przy przemianie alkoholu do około 90% molowych, natomiast przy przemianie przekraczającej ponad 90% alkoholu produkt stanowi zasadniczo całkowicie kwas.

Podobnie, stosując mieszaniny o stosunku alkoholu do estru wynoszącym od 2 : 1 do 10 : 1 otrzymuje się mieszaniny zawierające różne ilości kwasu i estru.

Przypadki te przedstawiono poniżej.

Stosunek alkoholu do esteru	Produkt podstawowy
0,001–2 2–10	kwas mieszanina kwasu i estru
10–10000 a) przemiana alkoholu do około 90% b) przemiana alkoholu ponad 90%	ester kwas

Przykładem procesu wytwarzania kwasu z dużą wydajnością, na przykład kwasu octowego, jest proces, w którym jako produkt wyjściowy stosuje się mieszaninę o stosunkowo małej zawartości alkoholu. Przy wytwarzaniu kwasu octowego stosunek ten nie przekracza 2 moli metanolu na mol estru metylowego kwasu octowego. Z otrzymanej mieszaniny oddziela się kwas octowy na drodze destylacji, natomiast pozostałe składniki o niższej temperaturze wrzenia, składające się przede wszystkim z aktywatora, np. jodku metylowego, nieprzereagowanego metanolu i estru metylowego kwasu octowego, zawraca się.

W celu otrzymania wysokiej wydajności estru, na przykład estru metylowego kwasu octowego, produkt wyjściowy zawiera stosunkowo duże ilości alkoholu, na przykład więcej niż 10 moli metanolu na 1 mol estru metylowego kwasu octowego. Z otrzymanego produktu oddestylowuje się ester metylowy kwasu octowego, podczas gdy pozostałe składniki obejmujące główne nieprzereagowane surowce, jodek metylu lub inny aktywator chlorowcowy, metanol i wodę, zawraca się. Ester metylowy kwasu octowego poddaje się hydrolizie, na przykład działając parą wodną, dzięki czemu wyosabia się kwas octowy i odzyskuje alkohol metylowy, który zawraca się. Można oczywiście nie prowadzić procesu hydrolizy, gdyż ester jest stosowany w procesach chemicznych, na przykład jako rozpuszczalnik lub w produkcji środków powłokowych.

Przy prowadzeniu procesu w fazie ciekłej i przy braku innego związku jako rozpuszczalnika o wyższej temperaturze wrzenia niż kwas octowy, część kwasu octowego, zawierającą układ katalizujący zwraca się do reaktora.

Jeżeli produkt wyjściowy zawiera ester, wówczas stosuje się też i wodę w tym samym stosunku molowym co ester, chociaż można stosować większe lub mniejsze ilości wody. Stwierdzono, że na ogół woda wywiera korzystny wpływ na szybkość reakcji, jednak dodatek wody w nadmiarze w stosunku do ilości equimolarnej, na przykład nadmiar wynoszący 50—300% obecnego estru, sprzyja powstawaniu kwasu karboksylowego. Z drugiej zaś strony, wytwarzaniu estru sprzyjają niniejsze ilości wody, na przykład 50—100% ilości equimolarnej.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można też jako źródło tlenu węgla stosować mieszaninę wodoru z tlenkiem węgla, zawierającą np. 0,1—10% objętościowych tlenu węgla. Takie mieszaniny gazowe, dostępne często w zakładzie przemysłowym, stanowią pożądane źródło wodoru, ale wadą ich jest to, że bardzo trudno uwolnić je od tlenu węgla. Proces według wynalazku może być wykorzystywany jako proces oczyszczania takich mieszanin gdyż tlenek węgla w tego rodzaju mieszaninach gazowych łatwo reaguje z alkoholem, na przykład butylowym, tworząc kwas pentanowy. Ponieważ reakcja przebiega do końca, tlenek węgla jest całkowicie usuwany z mieszaniny gazów, podczas gdy wodór nie reaguje i z łatwością daje oddzielić się w postaci czystego strumienia. Stanowi to najważniejsze ulepszenie w porównaniu z dotychczasowymi katalizatorami karbonylacji, takimi jak na przykład związki kobaltu. Związki kobaltu są wrażliwe na obecność wodoru, gdyż w obecności związków kobaltu wodór reaguje również z kwasem i estrem, które powstają w wyniku reakcji. Na skutek tego, w obecności katalizatora kobaltowego otrzymuje się liczne niepożądane uboczne produkty, takie jak wyższe kwasy, alkohole i aldehydy.

Katalizatory stosowane zgodnie z wynalazkiem nadają się szczególnie do reakcji karbonylacji, na przykład reakcji alkoholi z tlenkiem węgla, w celu otrzymania kwasu karboksylowego. Tego rodzaju regulacja różnych współzawodniczących reakcji w otrzymywaniu kwasu karboksylowego z wysoką wydajnością jest charakterystyczna dla sposobu według wynalazku, gdyż inne katalizatory metaliczne nie wykazują takiej cechy. Metale z grupy żelaza, takie jak żelazo, kobalt i nikiel różnią się od katalizatora z metali szlachetnych, na przykład rod, iryd, platyna, pallad, osm i rutenu tym, że grupa żelazowców równocześnie katalizuje w wysokim stopniu reakcję uwodorniania, toteż otrzymane produkty zawierają najbliższe wyższe alkohole jak również aldehydy i kwasy karboksylowe zawierające o 2 atomy węgla więcej niż alkohole wyjściowe. Oprócz tego katalizatory metali z grupy żelaza, szczególnie kobalt, w celu zachowania trwałości wymagają znacznie wyższego ciśnienia cząstkowego tlenu węgla. Gdy stosuje się umiarkowane wartości ciśnienia tlenu węgla, na

przykład mniej niż 140 kg/cm² w temperaturze 175°C, katalizator kobaltowy rozkłada się dając wolny metal, który powleka ścianki reaktora, stając się bezużytecznym.

Inną zaletą katalizatorów stosowanych zgodnie z wynalazkiem w porównaniu z kobaltowymi jest uniknięcie powstawaniu niepożądanych gazowych produktów ubocznych łącznie z dwutlenkiem węgla i metanem, które powstają w wyniku reakcji wody z tlenkiem węgla, katalizowanej przez kobalt. Oprócz tego, w obecności katalizatora kobaltowego powstają znaczne ilości niepożądanego produktu ubocznego, eteru dwumetylowego, który w warunkach reakcji osiąga bardzo wysokie ciśnienie cząstkowe, co wymaga stosowania wysokiego ciśnienia ogólnego aby utrzymać niezbędne ciśnienie cząstkowe tlenu węgla, na przykład 140 kg/cm² ciśnienia całkowitego dla 52,7 kg/cm² ciśnienia cząstkowego tlenu węgla w temperaturze 175°C.

Rysunek fig. 1 przedstawia przykładowy schemat procesu prowadzonego sposobem według wynalazku w fazie ciekłej, a fig. 2 — w fazie gazowej. Zgodnie z fig. 1 tlenek węgla wprowadza się do reaktora 3 przewodem 1 i rozprasza go w ciekłym roztworze znajdującym się w reaktorze. Strumień tlenu węgla może zawierać też składniki, które nie biorą udziału w reakcji, takie jak wodór, azot, metan itd. oprócz tlenu węgla. Reaktor zawiera 7560 litrów roztworu chlorokarbonylobistrójfenylofosfiny jednowartościowego rodzaju lub irydu o stężeniu 5—10⁻³ mola/litr i 0,6 mola/litr jodku, na przykład jodku metylowego. Normalna prędkość przepływu tlenu węgla przez ciekłe środowisko reakcji wynosi 38,5 kg/minutę. Reaktor pracuje w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 35 kg/cm². Przez przewód 2 zasila się reaktor ciekłym surowcem, który składa się ze strumienia metanolu, służącego do płukania gazu ulatującego przewodem 23, strumienia zwracanego z nad katalizator (przewód 42), strumienia zwracanego zawierającego przede wszystkim ester metylowy kwasu octowego, nieprzereagowany metanol i jodek metylowy (przewód 45) i strumienia uzupełniającego dla utrzymania w reaktorze właściwego stężenia katalizatora i jodku (przewód 43).

Gazowe produkty odprowadzane z reaktora przewodem 4 chłodzi się do temperatury około 10°C w wymienniku 5 i doprowadza do oddzielnika 10 o wysokim ciśnieniu. Skroploną ciecz odprowadza się z oddzielnika 10 przewodem 11, redukuje ciśnienie za pomocą zaworu 12 i kieruje do oddzielnika 17 o niskim ciśnieniu. Gaz opuszczający niskociśnieniowy oddzielnik 17 przewodem 14, składający się głównie z tlenu węgla, jodku metylowego, metanolu i estru metylowego kwasu octowego miesza się z gazem wypływającym z oddzielnika wysokociśnieniowego (przewód 13), składającym się przede wszystkim z tlenu węgla. Gaz ten wprowadza się przewodem 20 do płuczki 25 z metanolem, doprowadzanym przewodem 22 z prędkością około 36 kg/min. Za pomocą metanolu wymywa się z gazów niewielkie ilości jodku metylowego, estru metylowego i kwasu octowego, po czym gazy te odprowadza z układu przewodem 21. Gazy te można zwracać lub w zależności od zawartości

gazu obojętnego spala się je albo kieruje do atmosfery. Metanol odprowadza się z płuczki 25 przewodem 23 i po sprężeniu za pomocą pompy 24 ponownie wprowadza do reaktora przewodem 23.

Ciecz wypływającą z reaktora 3 usuwa się przewodem 6, redukując jej ciśnienie za pomocą zaworu 7. Ciecz tę wprowadza się do kolumny rektyfikacyjnej 30, w której oddziela się składniki niskowrzące od kwasu octowego i innych mniej lotnych składników, np. składników katalizatora. Niżej wrzące składniki, głównie ester metylowy kwasu octowego, jodek metylowy i nieprzereagowany metanol, wypływają przewodem 31 i mieszają się w przewodzie 15 ze skroploną fazą z oddzielacza niskociśnieniowego, która również zawiera te niskowrzące składniki. Ten zmieszany strumień z przewodów 15 i 31 spręża się za pomocą pompy 16 i zwraca do reaktora przewodem 45.

Kwas octowy i niżej wrzące składniki usuwa się z kolumny 30 przewodem 32 i wprowadza do drugiej kolumny rektyfikacyjnej 40. W kolumnie tej kwas octowy, ewentualnie zawierający wodę, oddziela się od innych składników wysokowrzących, złożonych głównie ze składników katalizatora. Otrzymany produkt, to jest kwas octowy, odprowadza się przewodem 41 i ewentualnie poddaje dalszemu oczyszczaniu, w celu usunięcia wody. Wysokowrzące składniki odprowadza się przewodem 42 i za pomocą pompy 44 wprowadza do reaktora. Jeżeli w produkcie nie występuje żaden składnik o wyższej temperaturze wrzenia niż kwas octowy, na przykład wysokowrzący rozpuszczalnik, wówczas pewną ilość kwasu octowego można zawrócić przewodem 42, aby wprowadzić katalizator z powrotem do reaktora. W celu oczyszczenia można przewodem 46 oddzielić mały strumień tego roztworu, aby uniknąć nagromadzenia się wysokowrzących składników. Po usunięciu zanieczyszczeń odzyskany katalizator można wprowadzić przewodem 43 do strumienia doprowadzanego do reaktora przewodem 2.

Fig. 2 przedstawia schemat procesu prowadzonego w fazie gazowej. Tlenek węgla wprowadza się przewodem 101 do reaktora 103 zawierającego katalizator osadzony na stałym nośniku. Strumień gazu może również zawierać składniki nie biorące udziału w reakcji, takie jak wodór, azot, metan itp. Reaktor 103 zawiera 455 kg katalizatora złożonego z węgla aktywowanego o cząstkach wielkości 0,8 cm i 1% wagowego składnika zawierającego metal szlachetny, w przeliczeniu na pierwiastek i przygotowanego jak omówiono wyżej.

Normalna prędkość doprowadzania gazowego tlenu węgla do reaktora 103 wynosi 38,5 kg/minutę. Reakcję prowadzi się w temperaturze 257°C i pod ciśnieniem 7,0 kG/cm². Przewód 102 służy do doprowadzania metanolu surowca i zwracanego estru metylowego kwasu octowego nieprzereagowanego metanolu, jodku metylowego itp.

Odpływające z reaktora gazy odprowadza się przewodem 104 i wykorzystuje do wstępnego ogrzania surowca w wymienniku 106, po czym ochładza się je w wymienniku 105 i prowadzi do oddzielacza wysokociśnieniowego 110. Skroploną w oddzielaczu 110 ciecz odprowadza się przewodem 111 i po zre-

dukowaniu ciśnienia za pomocą zaworu 112 wprowadza ją do niskociśnieniowego oddzielacza 117. Gaz opuszczający oddzielacz niskociśnieniowy 117 przewodem 114, składający się głównie z tlenu węgla, jodku metylowego, metanolu i estru metylowego kwasu octowego, miesza się z gazem wypływającym przewodem 113 z oddzielacza wysokociśnieniowego, zawierającym głównie tlenek węgla i wpływa do płuczki metanolowej 125 przewodem 120. Do płuczki 125 wprowadza się przewodem 122 metanol z prędkością 36,2 kg/minutę, w celu usunięcia z gazu niewielkich ilości jodku metylowego, estru metylowego kwasu octowego, kwasu octowego i innych lotnych składników. Gaz wypływający przewodem 121 może być zwracany lub, w przypadku wysokiej zawartości gazów nie biorących udziału w reakcji, może być wypuszczony do atmosfery lub spalony. Metanol zasilający i odzyskane składniki usuwa się z płuczki 125 przewodem 123.

Ciecz wypływającą z oddzielacza 117 odprowadza się przewodem 115 i kieruje do kolumny rektyfikacyjnej 130 w której niżej wrzące składniki oddziela się od kwasu octowego. Niżej wrzące składniki, przede wszystkim ester metylowy kwasu octowego, jodek metylowy i nieprzereagowany metanol oraz inne lotne składniki, odprowadza się przewodem 131 i miesza się z cieczą wypływającą z płuczki przewodem 123 i prowadzi dalej przewodem 126.

Kwas octowy i inne wyżej wrzące składniki odprowadza się z kolumny 130 przewodem 132 i wprowadza do kolumny rektyfikacyjnej 140. W kolumnie tej, kwas octowy zawierający ewentualnie wodę, oddziela się od innych wysokowrzących składników.

Produkt, to jest kwas octowy, odprowadza się przewodem 141 i ewentualnie poddaje dalszemu oczyszczeniu w celu usunięcia wody. Wysokowrzące składniki odprowadza się przewodem 142 i miesza w przewodzie 126, otrzymując mieszaninę, którą po sprężeniu za pomocą pompy 124 i wstępnym ogrzaniu w wymienniku 106 kieruje przewodem 102 do reaktora.

W celu uniknięcia nagromadzenia się wysokowrzących składników można część tego strumienia odprowadzać przewodem 146 i poddawać oczyszczaniu.

Proces można prowadzić w fazie gazowej w sposób periodyczny lub ciągły. Stały katalizator może być stosowany w postaci złoża nieruchomego lub fluidalnego. Reaktor może zawierać szereg złożów katalizatora z międzystopniowym chłodzeniem lub można umieszczać katalizator w rurach, dookoła których płynie czynnik służący do wymiany ciepła. Rury zawierające katalizator mogą być ułożone równolegle lub tworzyć serię. Zawartość metalu w katalizatorze może być różna w różnych miejscach reaktora. Można też stosować samo złoże nośnika katalizatora, bez składnika metalicznego i przepuszczać przez nie gaz celem wychwycenia katalizatora porwanego z reaktora. Według wynalazku stosuje się ewentualnie występujący lub zastępujący przepływ reagentów w reaktorze z okresowym odwracaniem kierunku przepływu, co zapewnia ta-

kie korzyści jak utrzymywanie złoża katalizatora w czystości.

Sposób według wynalazku można też stosować w reaktorze, w którym występuje faza gazowa, ciekła i stała, na przykład stosując przepływ mieszaniny reakcyjnej cienkim strumieniem lub stosując mieszaninę w postaci zawiesiny. Stała faza składa się wówczas ze stałego katalizatora zawierającego metal szlachetny o wartościowości zerowej, osadzony na nośniku i nie ulega ona rozpuszczaniu się w fazie ciekłej, zawierającej składniki, które w warunkach procesu stanowią ciecz. Faza gazowa składa się głównie z tlenku węgla.

Wynalazek jest dokładnie opisany w następujących przykładach. Procenty podane w tych przykładach, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają procenty wagowe. W większości przykładów proces prowadzi się przy stosunkowo niskim stopniu przemiany, ale czyni się to celowo, aby móc porównać lepiej wpływ różnych parametrów na wynik reakcji.

Przykład I. W reaktorze do pracy periodycznej umieszcza się następujące składniki: 0,396 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 28,8 g jodku metylu stanowiącego aktywator, 196,9 g kwasu octowego jako rozpuszczalnika i 79 g metanolu, jako surowca i w temperaturze 175°C do reaktora wprowadza się tlenek węgla o ciśnieniu cząstkowym 56 kg/cm^2 , co powoduje utrzymywanie się ciśnienia całkowitego w reaktorze 70 kg/cm^2 . Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu, otrzymując roztwór zawierający 89,0% kwasu octowego, 3,6% jodku metylowego i 8,4% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu octowego jako produktu końcowego, jest większa niż 95% przy przemianie metanolu wynoszącej prawie 100%. Powstają nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 82 minuty. Niniejsze doświadczenie, a także inne przykłady, przeprowadza się przy małych prędkościach, aby umożliwić zbadanie mechanizmu reakcji. Jednakże nawet przy zwiększeniu prędkości do poziomu prędkości stosowanych w przemyśle, selektywność reakcji i wydajność są wysokie.

Jeżeli doświadczenie to powtarza się stosując zamiast chlorku rodu równoważną ilość chlorku kobaltu, wówczas selektywność i wydajność procesu obniża się wyraźnie. Mianowicie zachodzi również reakcja uwodornienia kwasu do aldehydu i alkoholu o tej samej ilości węgla. Poza tym powstają niepożądane produkty uboczne, takie jak dwutlenek węgla i metan, będące wynikiem reakcji wody z tlenkiem węgla, katalizowanej przez kobalt. Ponadto w obecności katalizatora kobaltowego powstają znaczne ilości niepożądanego produktu ubocznego produktu ubocznego, mianowicie eteru dwumetylowego, co opisano dokładnie w przykładzie IV. W warunkach reakcji ten składnik eterowy osiąga bardzo wysokie ciśnienie cząstkowe i wymaga stosowania wysokiego ciśnienia całkowitego w układzie reakcji, aby utrzymać ciśnienie cząstkowe tlenku węgla niezbędne dla reakcji wytwarza-

nia kwasu karboksylowego. Przykładowo, w temperaturze 175°C dla utrzymania ciśnienia cząstkowego tlenku węgla na poziomie 52 kg/cm^2 , ciśnienie całkowite winno wynosić 140 kg/cm^2 .

Przykład II. W reaktorze periodycznym umieszcza się 1,037 g kompleksu rodowego w postaci związku koordynacyjnego o wzorze $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, 28,8 g jodku metylu stanowiącego aktywator, 196,9 g kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik i 79 g metanolu stanowiącego surowiec. Stosunek atomów chlorowca w akty-watorze do atomów rodu wynosi około 140 : 1. Reakcję prowadzi się w temperaturze 175°C . Ciśnienie całkowite w reaktorze doprowadza się do 70 kg/cm^2 za pomocą tlenku węgla, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kg/cm^2 . Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu, otrzymując roztwór o następującym składzie:

96,83% kwasu octowego,
1,29% jodku metylowego i
1,88% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jako produktu końcowego jest większa niż 95% przy przemianie metanolu wynoszącej prawie 100%. Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 155 minut.

Przykład III. Przykład ten wykazuje, że reakcję można prowadzić w obecności wodoru bez tworzenia się niepożądanych produktów, takich jak aldehyd octowy, etanol i bez jednoczesnego rozkładu katalizatora. Przykład ten jest podobny do przykładu V z tym wyjątkiem, że reakcję prowadzi się w atmosferze zawierającej 62% objętościowych tlenku węgla i 38% objętościowych wodoru, co odpowiada całkowitemu ciśnieniu mieszaniny gazowej $140,6 \text{ kg/cm}^2$, to jest $77,3 \text{ kg/cm}^2$ ciśnienia cząstkowego tlenku węgla. Wydajność kwasu octowego jest większa niż 95% przy przemianie metanolu wynoszącej prawie 100%. Metodą chromatografii gazowej wykrywa się jedynie niewielkie ilości produktów zredukowanych lub innych produktów ubocznych, takich jak aldehydy, eter dwumetylowy, etanol, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan, dwutlenek węgla itd. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 83 minuty.

Podobny wynik uzyskuje się stosując mieszaninę gazów zawierającą 66% objętościowych wodoru i 33% objętościowych tlenku węgla, otrzymywaną znanymi sposobami. Różne zanieczyszczenia, na przykład azot, wodór, dwutlenek węgla i węglowodory parafinowe o 1—4 atomach węgla, obecne w zasilaającej mieszaninie gazowej nie działają szkodliwie.

Przykład IV. Przykład ten wykazuje, że karbonyłek kobaltu jest mniej skutecznym układem katalizatora niż układ związków rodowych według wynalazku. W periodycznym reaktorze umieszcza się 2,58 g karbonylku kobaltu, 28,8 g aktywatora składającego się z CH_3J , 165 g benzenu stanowiącego rozpuszczalnik i 79 g metanolu będącego surowcem. Całkowite ciśnienie $70,3 \text{ kg/cm}^2$ uzyskuje

się w reaktorze za pomocą tlenku węgla o ciśnieniu cząstkowym 52,7 kG/cm², w temperaturze 175°C. Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu. Więcej niż 50% molowych metanolu przemienia się w eter dwumetylowy. Powstaje woda i śladowe ilości estru metylowego kwasu octowego. Kwas octowy nie powstaje.

Jeżeli próbę tę powtarza się stosując jako katalizator trójfenylofosfinę platyny o wzorze $\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, reakcja nie zachodzi.

Przykład V. W periodycznym reaktorze umieszcza się 1,04 g kompleksu rodowego o wzorze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{RhCoCl}$, 19,6 g trójfenylofosfiny o wzorze $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, 57,5 g jodku metylu stanowiącego aktywator, 154 g benzenu stanowiącego rozpuszczalnik oraz 79 g metanolu będącego surowcem. Całkowite ciśnienie 70,3 kG/cm² uzyskuje się w reaktorze za pomocą tlenku węgla o ciśnieniu cząstkowym 52,7 kG/cm² w temperaturze 175°C. Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu, otrzymując roztwór, który pomijając rozpuszczalnik zawiera 86,4% kwasu octowego i 15,4% jodku metylowego. Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie metanolu wynoszącej prawie 100%. Metodą chromatografii gazowej wykrywa się niewielkie tylko ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzący kwas karboksylowy, metan i dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 85 minut.

Przykład VI. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie V, ale jako aktywator stosuje się tylko 28,8 g jodku metylowego. Selektywność tworzenia się kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie metanolu wynoszącej prawie 100%. Metodą chromatografii gazowej wykrywa się niewielkie tylko ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzący kwas karboksylowy, metan, dwutlenek węgla itd. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 198 minut.

Stosunek alkoholu do estru w surowcu w przykładzie V i VI wynosi około 10000 : 1 co odpowiada prawie czystemu surowcowi metanolowemu. Również stopień przemiany metanolu jako surowca jest większy niż 90%. Produktem tej reakcji jest zasadniczo tylko kwas octowy.

Przykład VII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,038 g związku rodowego o wzorze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, 57,6 g jodku metylu, 196,9 g kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik oraz 79 g metanolu będącego surowcem. W temperaturze 200°C wprowadza się do reaktora dwutlenek węgla tak, aby ciśnienie całkowite wynosiło 28,1 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 9,1 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

88,5% kwasu octowego,
6,8% jodku metylowego,
4,7% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95%, przy przemianie prawie 100% metanolu. Wytwarzają się też niewielkie ilości takich produk-

tów ubocznych, jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 40 minut. Wyso-
ką reaktywność uzyskuje się nawet przy niskim ciśnieniu cząstkowym tlenku węgla, wynoszącym nawet mniej niż około 0,07 kG/cm².

Przykład VIII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,396 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 57,5 g jodku metylowego i 215 g metanolu, zawierającego 10% wagowych eteru dwumetylowego. W temperaturze 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 70,3 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząsteczkowemu tlenku węgla 49,2 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:
82,4% kwasu octowego,
3,6% jodku metylowego,
14,0% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95%, przy przemianie prawie 100% metanolu. Tworzą się też niewielkie ilości takich produktów ubocznych, jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 275 minut.

Przykład ten pokazuje skutek występowania zanieczyszczeń w surowcu alkoholowym, zawierającym eter. Widać więc, że handlowy produkt uzyskiwany z fabryk metanolu, zawierający oprócz alkoholu również eter, nie ma szkodliwego wpływu na przebieg reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku.

Przykład IX. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,037 g związku rodowego o wzorze $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$, 1,228 g trójfenylofosfiny, 28,8 g jodku metylowego, 25,6 g kwasu octowego, 36,8 g wody, 49,1 g metanolu i 151,2 g estru metylowego kwasu octowego, co odpowiada równowadze stężeń estru i wody w warunkach reakcji. W temperaturze 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 70,3 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 52,7 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem aż do prawie całkowitego przereagowania tlenku węgla, to jest do końcowego ciśnienia w reaktorze 17,6 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla prawie na poziomie 0, wskazując tym samym na zakończenie reagowania tlenku węgla.

W otrzymanym produkcie reakcji stężenie estru metylowego kwasu octowego i wody jest prawie identyczne ze stężeniem w momencie załadowania, przy czym 60% wagowych załadowanego metanolu przekształca się w kwas octowy. Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do prawie całkowitego przereagowania tlenku węgla z metanolem w celu przekształcenia go w kwas octowy wynosi 90 minut, co odpowiada wydajności na jednostkę czasu i objętości około 2,0 moli produktu/litr roztworu katalizatora/godzinę.

Prędkość przemiany tlenku węgla odpowiada współczynnikiowi równemu mniej niż 2 ponad całkowitą prędkość przemiany.

Przykład X. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,04 g związku rodu o wzorze $[(C_6H_5)_3P]_2RhCOCl$, 51 g aktywatora w postaci z wodnego 75% roztworu kwasu jodowodorowego, 179 g benzenu stanowiącego rozpuszczalnik i 100 g butanodiolu-1,4 będącego surowcem. Utrzymując temperaturę 195°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35,1 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o składzie:

32,3% kwasu adypinowego,
67,7% innych składników (katalizator itp.).

W reakcji alkoholu dwuwodorotlenowego tworzą się niewielkie ilości takich produktów ubocznych, jak aldehydy, eter, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, parafiny lub dwutlenek węgla. Stosując układ katalizatora według wynalazku do karbonylowania alkoholi dwuwodorotlenowych, do każdej grupy alkoholowej wprowadza się więc jedną grupę karbonylową.

Przykład XI. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,04 g związku rodu o wzorze $[(C_6H_5)_3P]_2RhCOCl$, 51 g aktywatora w postaci wodnego 57% kwasu jodowodorowego, 150 g benzenu stanowiącego rozpuszczalnik i 82 g heptanolu będącego surowcem. W temperaturze 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35,1 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o składzie: 31,1% kwasu kaprylowego, 68,9% innych składników (katalizator itp.).

Tworzą się też niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, etery, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, parafiny lub dwutlenek węgla.

Przykład XII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,396 g $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 51 g wodnego 57% roztworu kwasu jodowodorowego i 214 g alkoholu izopropylowego. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35,1 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 28,2 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie: 79,4% kwasu izomasłowego, 20,6% innych składników (katalizator itp.).

Tworzą się też nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, etery, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, parafiny lub dwutlenek węgla.

Przykład XIII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,037 g związku rodu o wzorze $Rh(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego, 72 g kwasu octowego będącego rozpuszczalnikiem i 167 g metanolu będącego surowcem, co oznacza stosunek alkoholu do estru w mieszaninie około 3,4. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35,1 kG/cm², co

odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 17,6 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem. W przykładzie tym przebieg procesu reguluje się stosunkiem alkohol-ester w surowcu po ustaleniu się stanu równowagi, nawet w przypadku, kiedy załadowany surowiec zawiera kwas organiczny i alkohol zamiast gotowego estru wytworzonego z tych dwóch związków.

W rezultacie produkt jest mieszaniną kwasu i estru zgodnie ze stosunkiem alkohol/ester w granicach 2—10.

ester metylowy kwasu octowego	— 16,6%
kwas octowy	— 1,5%
woda	— 3,5%

Z powyższego wynika, że 22,8% alkoholu wprowadzonego do reaktora przekształca się w żądany produkt.

Przykład XIV. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,037 g kompleksu rodowego o wzorze $RhCOCl[P(C_6H_5)_3]_2$, 18 g wody, 33,6 g jodku potasowego (stosunek procentowy jodu do rodu wynosi około 143 : 1), 178,5 g kwasu octowego będącego rozpuszczalnikiem i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 70,3 kG/cm² co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56,2 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

89,6% kwasu octowego
7,4% jodku metylowego
3,0% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95%, przy czym następuje przemiana prawie 100% metanolu. Tworzą się też niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu wynosi 137 minut.

W przypadku, kiedy stosuje się bromek potasowy lub kwas bromowodorowy, w równoważnych stężeniach molowych, otrzymuje się podobne wyniki. Przykład ten przedstawia skutki stosowania związku bromu lub jodu jako źródła aktywatora chlorowcowego.

Przykład XV. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku rodu o wzorze $Rh(CO)Cl[As(C_6H_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego 196,9 g kwasu octowego i 79,0 g metanolu. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się ciśnienie całkowite w reaktorze za pomocą tlenku węgla do 70,3 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla do 70,3 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 56,2 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując mieszaninę o składzie:

86,1% kwasu octowego
1,6% jodku metylowego
12,3% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95%, przy przemianie prawie 100% metanolu. Tworzą się nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek

węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 166 minut.

Przykład XVI. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,037 g związku rodu o wzorze $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 28,8 g aktywatora składającego się z jodku metylowego CH_3J , 178,5 g kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik, 79,0 g metanolu będącego surowcem i 18 g wody. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do $70,3\text{ kG/cm}^2$, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla $56,2\text{ kG/cm}^2$. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

89,12% kwasu octowego

0,56% jodku metylowego

10,32% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Występują nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 124 minuty. Przykład ten przedstawia korzystny wpływ dodatku wody do środowiska na prędkość reakcji.

Przykład XVII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,396 g związku rodu o wzorze $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 51 g aktywatora składającego się z 57% wodnego roztworu kwasu jodowodorowego, 150 g benzenu i 100 g fenolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 195°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do $35,1\text{ kG/cm}^2$, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 30 kG/cm^2 . Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

37,2% kwasu benzoowego

62,8% innych składników (katalizator itp.).

Tworzą się nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter, wyżej wrzące kwasy karboksylowe lub dwutlenek węgla.

Przykład ten przedstawia zdolność układu katalizatora według wynalazku do karbonylowania alkoholi aromatycznych.

Przykład XVIII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,396 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 51 g 57% wodnego roztworu kwasu jodowodorowego, 150 g benzenu i 215 g trzeciorzędowego alkoholu butylowego będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 195°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do $35,1\text{ kG/cm}^2$, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla $28,1\text{ kG/cm}^2$. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

82,4% kwasu piwalinowego

17,6% innych składników (katalizator itp.).

Tworzą się nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, wysokowrzące kwasy karboksylowe, parafiny lub dwutlenek węgla.

Przykład XIX. Stały katalizator składający się ze składnika naniesionego na obojętny nośnik przygotowuje się w następujący sposób: 5 g

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 150 ml wody i do roztworu dodaje się do 25 g sita molekularnego Lindego 13 x. Roztwór przetrzymuje się następnie w temperaturze 25°C w ciągu 64 godzin, mieszając od czasu do czasu. Sklarowany nad osadem roztwór dekantuje się, a sito molekularne zawierające rod przemycia się 5 porcjami po 150 ml wody destylowanej. Otrzymany katalizator na nośniku suszy się w piecu próżniowym (110°C) w ciągu 16 godzin, a następnie ogrzewa w atmosferze azotu w temperaturze 275°C w ciągu 1 godziny. Katalizator zawiera około 1% rodu.

10 ml katalizatora na nośniku wprowadza się do pionowego reaktora ze szkła Pyrex o wysokości 447 mm i średnicy 30 mm. Uzyskane złożo katalizatora o grubości 2 cm pokrywa się 100 ml otuliny obojętnej. Reaktor utrzymuje się w temperaturze 218°C przy całkowitym ciśnieniu 1 atm. Zasilanie jest identyczne jak w przykładzie I. Faza gazowa ma następujący skład, stwierdzony za pomocą chromatografii gazowej: $\text{CH}_3\text{CH}-$ 52,3%, $\text{CH}_3\text{COOH}-$ 1,0%, $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OCH}_3)-$ 18,1%, $\text{CH}_3\text{J}-$ 18,2%.

Przykład XX. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, z tym, że zamiast jodku metylowego stosuje się równoważne ilości bromku metylowego. Otrzymuje się produkt o podobnym składzie, ale prędkość reakcji jest jednak nieco mniejsza.

Przykład XXI. Stały katalizator zawierający składnik rodu i aktywator chlorowcowy w rozproszeniu na obojętnym nośniku przygotowuje się w następujący sposób: 0,3 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 115 ml etanolu, roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C i przeprowadza się przez niego tlenek węgla aż wystąpi bladożółta barwa wskazująca na obecność jednowartościowego kompleksu. Następnie roztwór oziębia się i dodaje 20 ml roztworu o zawartości 57% kwasu jodowodorowego. Otrzymany roztwór przenosi się do 20 ml węgla aktywnego i nadmiar roztworu odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w obrotowej wyparce. Otrzymany katalizator suszy się w temperaturze 60°C w ciągu około 16 godzin, a następnie ogrzewa w atmosferze azotu w temperaturze 200°C w ciągu 1 godziny.

10 ml tego katalizatora na nośniku przenosi się do pionowego reaktora ze szkła Pyrex o wysokości 477 mm i średnicy 30 mm. Uzyskane złożo katalizatora grubości 2 cm otula się 100 ml obojętnego materiału jako podgrzewaczem. Proces prowadzi się przy prędkości zasilania (mole/godzinę): $\text{CH}_3\text{OH}-$ 0,27, $\text{CH}_3\text{J}-$ 0,02 i $\text{CO}-$ 0,50. Ciśnienie przy jakim gazowe reagenty kontaktują się z katalizatorem wynosi 1 atm (ciśnienie cząstkowe CO jest około 0,65 atm, co odpowiada około $0,7\text{ kG/cm}^2$ przy temperaturze reakcji 210°C).

Odcinek z reaktora zawiera żądany kwas karboksylowy, a także ester tego kwasu i alkoholu z surowca, wodę, nieprzereagowany alkohol, tlenek węgla i aktywator. Wydajność przemiany alkoholu na kwas karboksylowy i jego ester wynosi prawie 100%. Za pomocą analizy chromatograficznej można stwierdzić, że występują też nieznaczne ilości takich produktów ubocznych, jak aldehydy, wyżej

wrzące kwasy karboksylowe, ewentualnie alkohole, metan lub dwutlenek węgla.

Uzyskuje się 27,0 wszystkich związków octanowych (g Rh) godzinę. Związki te obejmują kwas octowy i ester metylowy kwasu octowego, który można łatwo przeprowadzić w kwas octowy, przy czym produkt zawiera:

eter metylowy	— 2,18%
alkohol metylowy	— 26,72%
jodek metylowy	— 23,16%
ester metylowy kwasu octowego	— 27,46%
kwas octowy	— 13,64%
woda	— 6,84%

Wynika z tego, że 65% metanolu wprowadzonego do reaktora przekształca się do produktu.

W przypadku, kiedy powtarza się ten przykład stosując jako środek impregnujący chlorek rodu w roztworze wodnym, ale nie działając tlenkiem węgla i kwasem jodowodorowym, otrzymuje się 8,4 g związków octanowych/g Rh/godzinę. Produkt ma następujący skład:

eter metylowy	— 0,5%
alkohol metylowy	— 66,0%
jodek metylowy	— 15,5%
ester metylowy kwasu octowego	— 14,1%
kwas octowy	— 1,0%
woda	— 2,9%

Jak widać, tylko 15% metanolu wprowadzonego do reaktora przemienia się w żądany produkt.

Przykład XXII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,55 g tróchlorku irydu, 28,8 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik i 79 g metanolu będącego surowcem. Do reaktora wprowadza się tlenek węgla o ciśnieniu cząsteczkowym około 56 kG/cm², co powoduje całkowite ciśnienie w reaktorze około 70 kG/cm², przy czym temperatura reakcji wynosi 175°C. Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu, uzyskując roztwór o następującym składzie:

87,5% kwasu octowego
3,6% jodku metylowego
8,9% (katalizator itd.).

Wydajność procesu wytwarzania kwasu octowego jest większa niż 95% przy prawie 100% przemianie metanolu. Powstają nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas wymagany do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 82 minuty.

Jeżeli postępuje się w sposób analogiczny, lecz stosuje jako katalizator zamiast chloru kobaltu, wówczas selektywność i wydajność procesu jest wyraźnie mniejsza, gdyż powstają znaczne ilości różnych niepożądanych produktów ubocznych, takich jak etanol, aldehyd octowy i kwas karboksylowy o liczbie atomów węgla wyższej o jeden, a także dwutlenek węgla i metan, które powstają w wyniku reakcji wody z tlenkiem węgla katalizowanej przez kobalt. Ponadto w obecności katalizatora kobaltowego powstają znaczne ilości niepożądanego produktu ubocznego, takiego jak ester dwumetylowy.

Przykład XXIII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g

kompleksu irydowego o wzorze $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego CH_3J (stosunek atomów chlorowca w aktywatorze do atomów irydu około 140 : 1), 196,9 g kwasu octowego jako rozpuszczalnika oraz 79 g metanolu jako surowca. W temperaturze 175°C doprowadza się ciśnienie całkowite w reaktorze do 70 kG/cm² za pomocą tlenku węgla, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm² w temperaturze reakcji 175°C. Reakcję prowadzi się przy stałym ciśnieniu, uzyskując roztwór o następującym składzie:

93,80% kwasu octowego
2,30% jodku metylowego
3,9% (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jako produktu jest większa niż 95% przy prawie 100% przemianie metanolu. Powstają niewielkie ilości produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas wymagany do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 200 minut.

Przykład XXIV. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g kompleksu irydowego o wzorze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOCl}$, 19,6 g trójfenylofosfiny o wzorze $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, 57,5 g jodku metylu, 154 g benzenu jako rozpuszczalnika i 79 g metanolu jako surowca. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla do ciśnienia całkowitego w reaktorze do 70 kG/cm² (ciśnienie cząstkowe tlenku węgla wynosi 52 kG/cm²). Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

88,3% kwasu octowego
11,7% jodku metylowego.

Wydajność kwasu karboksylowego wynosi więcej niż 95%, przy prawie 100% przemianie metanolu. Metodą chromatografii gazowej wykrywa się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan i dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany metanolu w kwas octowy wynosi 113 minut.

Przykład XXV. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g kompleksu irydowego o wzorze $\text{IrCOCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 18 g wody, 33,6 g jodku potasowego (stosunek procentowy jodu do irydu wynosi około 143 : 1), 178,5 g kwasu octowego stanowiącego rozpuszczalnik i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla do ciśnienia całkowitego w reaktorze 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

88,7% kwasu octowego
3,3% jodku metylowego
8,0% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jako produktu końcowego jest większa niż 95% przy prawie 100% przemianie metanolu. Tworzą się nieznaczne ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan i dwutlenek węgla. Czas potrzebny

do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 181 minut.

Jeżeli stosuje się bromek potasowy lub kwas bromowodorowy w równoważnym stężeniu moliowym, uzyskuje się podobne wyniki, z tym tylko wyjątkiem, że prędkość reakcji jest nieco mniejsza. Dowodzi to, że jako źródło aktywującego chlorowca można stosować bromek lub jodek.

Przykład XXVI. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,554 g tróchlorku irydu, 57,3 g jodku metylowego i 215 g metanolu zawierającego 10% eteru dwumetylowego. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenu węgla do ciśnienia całkowitego w reaktorze 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

83,5% kwasu octowego

3,7% jodku metylowego

12,8% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy prawie 100% przemianie metanolu. Tworzą się takie niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe i dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 69 minut. Dowodzi to, że alkohol techniczny zanieczyszczony eterem, tj. taki jaki otrzymuje się z zakładów produkujących metanol, może być korzystnie poddawany procesowi według wynalazku.

Przykład XXVII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 1,228 g trójfenylofosfiny, 28,8 g jodku metylowego, 25,6 kwasu octowego, 36,8 g wody, 49,1 g metanolu i 151,2 estru metylowego kwasu octowego, co odpowiada równowadze stężeń estru i wodnych składników w stosowanych warunkach reakcji. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenu węgla do ciśnienia całkowitego w reaktorze 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla około 52 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem aż do przebiegnięcia całej ilości tlenu węgla, przy czym końcowe ciśnienie w reaktorze wynosi około 17,5 kG/cm², co zasadniczo odpowiada zerowemu ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla, świadcząc tym samym o zakończeniu reakcji. Otrzymany produkt zawiera ester metylowy kwasu octowego i wodę o stężeniu takim jak w momencie załadunku z tym, że 58% załadowanego do reaktora metanolu przekształca się w kwas octowy. Powstają też niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan i dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przereagowania zasadniczo całej ilości tlenu węgla z metanolem wynosi 120 minut, co odpowiada wydajności na jednostkę czasu i objętości wynoszącej około 1,5 mola produktu/litr roztworu katalizatora/godzinę. Prędkość przemiany tlenu węgla zależy od współczynnika wynoszącego mniej niż 2 ponad prędkość całkowitej przemiany.

Przykład XXVIII. Reaktor periodyczny za-

ładowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOCl}$, 51 g 57% wodnego roztworu kwasu jodowodorowego, 179 g benzenu i 100 g butanodiolu-1,4 stanowiącego surowiec. Utrzymując temperaturę reakcji 193°C doprowadza się do ciśnienia całkowitego w reaktorze 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający 30,7% kwasu adypinowego i 69,3% innych składników (katalizator itp.). Powstają jedynie niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, etery, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, parafiny i dwutlenek węgla.

Przykład XXIX. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOCl}$, 51 g aktywatora składającego się z 57% wodnego roztworu kwasu jodowodorowego, 150 g benzenu i 82 g heptanolu jako surowca. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się do ciśnienia całkowitego 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

32,5% kwasu kaprylowego

67,5% innych składników (katalizator itp.).

Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, etery, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, parafiny lub dwutlenek węgla.

Przykład XXX. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego, 72 g kwasu octowego i 167 g metanolu będącego surowcem, co w warunkach równowagi jest równoważnikiem odpowiadającym zasilanej mieszaniny alkohol/ester o stosunku 3,4 : 1. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenu węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu około 17,5 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o tym samym składzie jak w przykładzie o podobnych warunkach reakcji.

Przykład XXXI. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego, 30 g kwasu octowego i 210 g metanolu, co odpowiada stosunkowi alkoholu do estru wynoszącemu około 12 : 1 po uzyskaniu warunków równowagi. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się ciśnienie całkowite w reaktorze do 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenu węgla około 17,5 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

49,7% estru metylowego kwasu octowego

6,3% kwasu octowego

5,4% jodku metylowego

16,5% innych składników (katalizator itp.)

22,1% metanolu.

Wydajność estru wynosi około 87% przy przemianie około 87% metanolu. Tworzą się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksy-

lowe, metan i/lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny na przeprowadzenie reakcji wynosi 185 minut. Skład produktu o wysokiej zawartości estru odpowiada wyszczególnionemu tu stosunkowi alkohol/ester w surowcu większym niż 10, przy przemianie metanolu mniejszej niż 90%.

W przykładzie tym, po uzyskaniu równowagi początkowo załadowanej mieszaniny surowca, roztwór zawiera około 37 g estru metylowego kwasu octowego, 196 g metanolu i tylko około 0,5 g kwasu octowego. Po zakończeniu reakcji roztwór zawiera około 159 g estru metylowego kwasu octowego i 19 g kwasu octowego, co odpowiada wytworzeniu 122 g estru metylowego kwasu octowego i 18,4 g kwasu octowego.

Przykład XXXII. Reaktor periodyczny załaduje się następującymi składnikami: 11,5 g kompleksu palladowego w postaci związku koordynacyjnego o wzorze $[(n-C_4H_9)_3P]_2PdJ_2$, 28,8 g jodku metylowego (stosunek atomów chlorowca w aktywatorze do atomów rodzaju wynosi około 140:1), 196,9 g kwasu octowego jako rozpuszczalnika i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite do 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór o następującym składzie:

- 86,92% kwasu octowego
- 3,46% jodku metylowego
- 9,62% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Tworzą się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyższe wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 11,2 godziny. Doświadczenie to, podobnie jak i inne przykłady, prowadzi się przy niedużej prędkości aby można było prześledzić mechanizm reakcji. W przypadku jednak kiedy prędkości wzrastają do poziomu przemysłowego uzyskuje się również wysoką przemianą i dużą wydajnością.

Przykład XXXIII. Reaktor załaduje się następującymi składnikami: 0,0022 g związku platyny o wzorze $Pt(CH_3)[(C_2H_5)_3P]_2J$, 0,067 g jodku metylowego, 0,484 g benzenu i 0,158 g metanolu będącego surowcem. W temperaturze 25°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 21 kG/cm² co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 28 kG/cm² w temperaturze reakcji 175°C. Reakcję prowadzi się przy stałej objętości w ciągu 16 godzin, otrzymując roztwór zawierający:

- 40,7% estru metylowego kwasu octowego
- 2,2% kwasu octowego
- 7,5% jodku metylowego
- 49,6% nieprzereagowanego metanolu.

Tworzą się nieznaczne ilości takich ubocznych produktów jak aldehydy, wyższe wrzące kwasy karboksylowe, metan i/lub dwutlenek węgla.

Przykład XXXIV. Reaktor periodyczny załaduje się następującymi składnikami: 3,82 g

$RuCl_3 \cdot 3H_2O$, 28,8 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego i 79 g metanolu stanowiącego surowiec. Utrzymując temperaturę 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

- 88,7% kwasu octowego
- 4,2% jodku metylowego
- 7,1% innych składników (katalizator itp.).

Tworzą się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyższe wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 4,7 godzin. Wyniki te świadczą o tym, że w odróżnieniu od katalizatora kobaltowego, w procesie wytwarzania kwasów karboksylowych można korzystnie stosować katalizatory rutenowe.

Przykład XXXV. Reaktor periodyczny załaduje się następującymi składnikami: 0,0037 g związku osmu o wzorze $OsBr(CO)[P(C_2H_5)_3]_2$, 0,067 g jodku metylowego, 0,484 g benzenu i 0,158 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 21 kG/cm² w temperaturze 25°C, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 28 kG/cm². Reakcję prowadzi się przy stałej objętości w ciągu około 30 godzin, otrzymując roztwór zawierający:

- 39,5% estru metylowego kwasu octowego
- 2,3% kwasu octowego
- 7,9% jodku metylowego
- 50,3% nieprzereagowanego metanolu.

Przykład XXXVI. Przykład ten wskazuje, że proces według wynalazku można prowadzić w obecności wodoru bez tworzenia się takich niepożądanych produktów ubocznych jak aldehyd octowy czy etanol, a także bez rozkładania się katalizatora. Proces prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XXXI, z tym wyjątkiem, że reakcję prowadzi się w środowisku syntetycznej gazowej mieszaniny zawierającej 62% objętościowych tlenku węgla i 38% objętościowych wodoru, pod całkowitym ciśnieniem 140 kG/cm² ciśnienie cząstkowe tlenku węgla wynosi 77 kG/cm². Wydajność kwasu octowego jest większa niż 95%, przy przemianie prawie 100% metanolu. Za pomocą chromatografii gazowej stwierdza się występowanie niewielkich ilości zredukowanych związków lub takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, etanol, wyższe wrzące kwasy karboksylowe, metan, dwutlenek węgla itp., podczas gdy w procesie prowadzonym w obecności katalizatora kobaltowego te uboczne produkty powstają w znacznych ilościach jako wynik reakcji uwodornienia katalizowanej przez kobalt. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 115 minut.

Podobny wynik uzyskuje się przy stosowaniu innej syntetycznej mieszaniny gazowej, zawierającej 66% objętościowych wodoru i 33% objętościowych tlenku węgla, tj. takiej mieszaniny jaką normalnie otrzymuje się w warunkach przemysłowych. Różne

zanieczyszczenia na przykład azotem, gazami szlachetnymi, wodorem, dwutlenkiem węgla i parafinami o 1–4 atomach, jakie są obecne w stosowanej mieszaninie gazowej, nie mają szkodliwego wpływu na reakcję.

Przykład XXXVII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $[(C_6H_5)_3P]_2IrCOCl$, 1,23 g trójfenylofosfiny, 28,8 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35 kG/cm² (około 21 kG/cm² ciśnienia cząstkowego tlenku węgla). Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

- 88,5% kwasu octowego
- 4,2% jodku metylowego
- 7,3% innych składników (katalizator itp.).

Chromatografia gazowa nie wykazuje natomiast metanolu lub estru metylowego kwasu octowego. Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Chromatografią gazową nie wykrywa się takich niepożądanych produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan, dwutlenek węgla itp. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 200 minut.

Przykład ten dowodzi, że stosowanie tak niskiego ciśnienia cząstkowego tlenku węgla, jak 21 kG/cm², daje podobne wyniki jak przy stosowaniu wyższych wartości ciśnienia.

Stosunek molowy alkoholu do estru w surowcu wynosi w niniejszym przykładzie około 0,001 : 1 co odpowiada surowcowi będącemu zasadniczo w czystym estrem metylowym kwasu octowego, przy czym jako rozpuszczalnik stosuje się kwas octowy. Kwas octowy wytwarza z metanolem łatwo ester. Stosunek alkoholu do estru jest więc czynnikiem regulującym skład produktu końcowego, którym jest w tej reakcji prawie całkowicie kwas octowy.

Przykład XXXVIII. Proces prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XXIV z tą różnicą, że dodaje się tylko 28,8 g jodku jako aktywatora. Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Za pomocą chromatografii gazowej stwierdza się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy itp. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu w kwas octowy wynosi 245 minut, co można porównać z 113 minutami w przykładzie XXIV, gdzie stosowano dwukrotnie więcej aktywatora.

Stosunek alkoholu do estru w surowcu wynosi w tym przykładzie około 10 000 (co odpowiada surowcowi złożonemu z prawie czystego metanolu), nawet w obecności benzenu jako obojętnego rozpuszczalnika. Poziom przemiany metanolu surowca jest większy niż 90% z tym, że produktem końcowym tej reakcji jest prawie całkowicie kwas octowy.

Przykład XXXIX. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,32 g związku irydowego o wzorze $Ir(CO)Cl[As(C_6H_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego

i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite do 70 kG/cm² co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

- 85,4% kwasu octowego
- 4,7% jodku metylowego
- 10,9% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Tworzą się niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 216 minut;

Przykład XL. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)Cl$, 57,6 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 200°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 28 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 9 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

- 87,9% kwasu octowego
- 7,9% jodku metylowego
- 4,2% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 52 minuty.

Przykład XLI. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 1,17 g związku irydowego o wzorze $Ir(CO)Cl[P(C_6H_5)_3]_2$, 28,8 g jodku metylowego, 178,5 g kwasu octowego i 79 g metanolu będącego surowcem oraz 18 g wody. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

- 90,1% kwasu octowego
- 2,4% jodku metylowego
- 7,5% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95% przy przemianie prawie 100% metanolu. Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyżej wrzące kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 153 minuty.

Przykład XLII. Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,554 g tróchloru irydu, 57 g wodnego roztworu kwasu jodowodorowego, 150 g benzenu i 100 g fenolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 195°C doprowadza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite w reaktorze do 35 kG/cm², co od-

powiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

34,1% kwasu benzoowego

65,9% innych składników (katalizator itp.).

Przykład XLIII. Przykład ten wykazuje, że związki irydu o wartościowości O, tak jak związki o wartościowości I i związki irydu o wartościowości III, można stosować w reakcji jako katalizator procesu karboksylacji alkoholi i pochodnych alkoholi.

Reaktor periodyczny załadowuje się następującymi składnikami: 0,414 g związku irydu o wartościowości O, o wzorze $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, 28,8 g jodku metylowego, 196,9 g kwasu octowego i 79 g metanolu będącego surowcem. Utrzymując temperaturę reakcji 175°C doprowadza się ciśnienie całkowite w reaktorze do 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 56 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający:

87,5% kwasu octowego

4,1% jodku metylowego

8,4% innych składników (katalizator itp.).

Wydajność kwasu karboksylowego jest większa niż 95%, przy przemianie prawie 100% metanolu. Powstają niewielkie ilości takich produktów ubocznych jak aldehydy, eter dwumetylowy, wyższe kwasy karboksylowe, metan lub dwutlenek węgla. Czas potrzebny do przemiany 50% metanolu do kwasu octowego wynosi 95 minut.

Przykład XLIV. W reaktorze periodycznym umieszcza się 1,17 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOCl}$, 51 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 179 g benzenu i 100 g butanodiolu-1,4 będącego surowcem. W temperaturze 195°C wytwarza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie całkowite wynoszące 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający 30,7% kwasu adypinowego i 69,3% innych składników, to jest katalizatora itp. Produkty uboczne, takie jak aldehydy, eter, kwasy karboksylowe o wyższej temperaturze wrzenia, parafiny i dwutlenek węgla, praktycznie biorąc nie powstają.

Przykład XLV. W reaktorze periodycznym umieszcza się 1,04 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, 51 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 179 g benzenu i 100 g butanodiolu będącego surowcem. W temperaturze reakcji 195°C wytwarza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie wynoszące 35 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 30 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający 32,3% kwasu adypinowego i 67,7% innych składników, takich jak katalizator itp. Roztwór nie zawiera produktów ubocznych, takich jak aldehydy, eter, kwasy karboksylowe o wyższej temperaturze wrzenia, parafiny i dwutlenek węgla.

Przykład XLVI. W reaktorze periodycznym umieszcza się 1,396 g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 91,5 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 200 g kwasu octowego i 200 g alkoholu benzylowego stanowiącego surowiec. Za pomocą tlenku węgla wytwarza się w autoklawie ciśnienie 70 kG/cm², co odpowiada cząst-

kowemu ciśnieniu tlenku węgla około 56 kG/cm² w temperaturze reakcji 175°C. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem. Badania metodą chromatografii gazowej wykazują, że selektywność procesu wytwarzania kwasu fenylooctowego wynosi ponad 85%, przy czym nie powstają widoczne ilości produktów ubocznych, takich jak aldehydy, kwasy karboksylowe o wyższej temperaturze wrzenia, metan ani dwutlenek węgla.

Przykład XLVII. W reaktorze umieszcza się 1,40 g Rh_2O_3 , 92 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 200 g kwasu octowego i 200 g $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ stanowiącego surowiec. W reaktorze wytwarza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie wynoszące 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 52,5 kG/cm² w temperaturze reakcji 175°C. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, otrzymując roztwór zawierający 47% $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$, co odpowiada wydajności procesu powyżej 80% wydajności teoretycznej. Produkt nie zawiera niepożądanych produktów ubocznych, takich jak aldehydy, wyższe alkohole lub kwasy karboksylowe, metan i dwutlenek węgla.

Przykład XLVIII. W reaktorze umieszcza się 0,554 g $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 46 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 200 g kwasu octowego i 200 g alkoholu benzylowego stanowiącego surowiec. W reaktorze wytwarza się ciśnienie wynoszące 70 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla 56 kG/cm² w temperaturze reakcji 175°C. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem. Badanie za pomocą chromatografii gazowej wykazuje, że wydajność kwasu fenylooctowego wynosi ponad 70% wydajności teoretycznej. Produkt nie zawiera niepożądanych produktów ubocznych, takich jak aldehydy, kwasy karboksylowe o wyższej temperaturze wrzenia, metan lub dwutlenek węgla.

Przykład XLIX. W reaktorze umieszcza się 6,4 g katalizatora w postaci 5% irydu na węglu aktywowanym, 28,8 g jodku metylu, 154 g benzenu i 200 g alkoholu benzylowego stanowiącego surowiec. Za pomocą mieszaniny zawierającej 62% objętościowych tlenku węgla i 38% objętościowych wodoru wytwarza się w autoklawie ciśnienie 140 kG/cm², co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 77 kG/cm². Przemiana alkoholu benzylowego następuje w około 80%, a wydajność kwasu fenylooctowego wynosi ponad 70% wydajności teoretycznej. Chromatografia gazowa nie wykazuje w produkcie poważniejszych ilości niepożądanych produktów reakcji ani produktów ubocznych, takich jak aldehydy, etery, wyższe alkohole i kwasy karboksylowe, metan i dwutlenek węgla, które występują, jeżeli w analogicznym procesie stosuje się katalizator kobaltowy.

Podobnie dobre wyniki otrzymuje się stosując mieszaninę zawierającą 66% objętościowych wodoru i 33% objętościowych tlenku węgla. Zawarte w tej mieszaninie domieszki, takie jak azot, dwutlenek węgla i węglowodory parafinowe o 1—4 atomach węgla nie wpływają niekorzystnie na przebieg procesu.

Przykład L. W reaktorze umieszcza się 1 milimol $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, 0,6 mola jodowodoru, 50 ml kwasu octowego, 50 ml wody i 100 g jodku benzy-

lu stanowiącego surowiec. W reaktorze wytwarza się za pomocą tlenku węgla ciśnienie 21 kG/cm² w temperaturze 175°C i utrzymuje stałe ciśnienie w ciągu 17 godzin. 70% jodku benzylu ulega przekształceniu w kwas fenyl octowy.

Przykład LI. W reaktorze umieszcza się 0,250 g Rh₂O₃ · 5H₂O, 46 g 57% roztworu wodnego jodowodoru, 48 g kwasu octowego, 45 g wody i 183 g octanu metylu stanowiącego surowiec. Za pomocą tlenku węgla wytwarza się w reaktorze ciśnienie 70 kG/cm² i proces prowadzi w temperaturze 175°C w ciągu 8 godzin. Ponadto 95% octanu metylu ulega przemianie w kwas octowy.

Przykład LII. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie LI, stosując następujące składniki reakcji: 0,292 g [Rh(CO)₂Cl]₂, 86,5 g jodku metylu stanowiącego równocześnie aktywator i surowiec oraz 45 g wody i 145 g kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Po upływie 10 godzin 50% jodku metylu ulega przekształceniu w kwas octowy.

Przykład LIII. W reaktorze umieszcza się 0,396 g RhCl₃ · 3H₂O, 46 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 212 g kwasu octowego i 18 g wody. Reaktor zamyka się i zanurza w kąpeli składającej się z mieszaniny stałego dwutlenku węgla z acetonem, po czym do reaktora wprowadza się 47 g eteru dwumetylowego jako surowca i za pomocą tlenku węgla wytwarza się w reaktorze ciśnienie 14 kG/cm², a następnie w ciągu 3 godzin ogrzewa reaktor do temperatury 175°C i utrzymuje w tej temperaturze, pod ciśnieniem 70 kG/cm² w ciągu 6 godzin. Ponad 90% eteru dwumetylowego ulega przekształceniu w kwas octowy.

Przykład LIV. W reaktorze umieszcza się 0,554 g IrCl₃ · 4H₂O, 10,2 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 48 g kwasu octowego, 45 g wody i 183 g octanu metylu stanowiącego surowiec. Za pomocą tlenku węgla wytwarza się w reaktorze ciśnienie 35 kG/cm², co odpowiada cząstkowemu ciśnieniu tlenku węgla w temperaturze reakcji 195°C. Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, przy czym ponad 90% octanu metylu ulega przekształceniu w kwas octowy.

Przykład LV. W reaktorze umieszcza się 0,875 g IrJ₃ · 3H₂O, 87 g jodku metylu stanowiącego aktywator i równocześnie produkt wyjściowy, 175 g kwasu octowego i 15 g wody. Za pomocą tlenku węgla w reaktorze wytwarza się ciśnienie 35 kG/cm² w temperaturze 195°C, co odpowiada ciśnieniu cząstkowemu tlenku węgla około 21 kG/cm². Reakcję prowadzi się pod stałym ciśnieniem, przy czym ponad 80% jodku metylu ulega przekształceniu w kwas octowy.

Przykład LVI. W reaktorze umieszcza się 0,364 g Ir₂O₃ · 2H₂O, 10,2 g 57% wodnego roztworu jodowodoru, 212 g kwasu octowego i 18 g wody. Reaktor zanurza się w mieszaninie stałego dwutlenku węgla z acetonem, po czym dodaje 47 g eteru dwumetylowego stanowiącego produkt wyjściowy i za pomocą tlenku węgla wytwarza w reaktorze ciśnienie 14 kG/cm². Następnie w ciągu 3 godzin ogrzewa się reaktor do temperatury 175°C i w tej temperaturze, pod ciśnieniem 70 kG/cm² utrzymuje

w ciągu 6 godzin. W wyniku reakcji ponad 90% eteru dwumetylowego ulega przekształceniu w kwas octowy.

Zastrzeżenia patentowe

5

1. Sposób karbonylowania alkoholi, eterów, estrów lub halogenków tlenkiem węgla w obecności katalizatora, w celu otrzymania mieszaniny zawierającej kwas karboksylowy i jego ester z alkoholem, **znamienny tym**, że alkohol, eter, ester lub halogenek alkilowy o 1—10 atomach węgla albo alkohol, eter, ester lub halogenek aryłowy o 6—10 atomach węgla, poddaje się reakcji z tlenkiem węgla w obecności katalizatora złożonego ze składnika czynnego, zawierającego metal szlachetny, taki jak rod, iryd, platyna, pallad, osm lub ruten albo ich związki i ze składnika aktywującego, takiego jak brom lub jod albo ich związki, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze wynoszącej co najmniej 50°C, pod ciśnieniem cząstkowym tlenku węgla wynoszącym korzystnie 0,07—1050 kG/cm² i ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, a jeżeli jako produkt wyjściowy stosuje się ester, eter lub halogenek, wówczas reakcję prowadzi się w obecności wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jeżeli reakcję prowadzi się w fazie ciekłej, wówczas stosuje się katalizator w roztworze, natomiast reakcję w fazie gazowej prowadzi się w obecności katalizatora osadzonego na nośniku.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik, którego temperatura wrzenia pod ciśnieniem normalnym jest wyższa o co najmniej 25°C od temperatury wrzenia wytwarzanych kwasów i estrów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ze związków takich jak metanol, octan metylu, eter dwumetylowy i/lub jodek metylu, poddaje się reakcji w temperaturze 50—300°C, w obecności roztworu złożonego katalizatora, otrzymując mieszaninę kwasu octowego z octanem metylu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku roztworu zawierającego również wodę i/lub kwas octowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ze związków takich jak metanol, octan metylu, eter dwumetylowy lub jodek metylu w postaci par poddaje się reakcji w temperaturze 50—500°C w obecności złożonego katalizatora osadzonego na nośniku, otrzymując kwas octowy i octan metylu w fazie gazowej.

7. Sposób według zastrz. 2 albo 6, **znamienny tym**, że stosuje się osadzony na nośniku katalizator stanowiący głównie tlenek metalu szlachetnego.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania kwasu w dużej proporcji w stosunku do estru, reakcję prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu do estru wynoszącym od 0,001 : 1 do 2,0 : 1.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania estru w dużej proporcji w stosunku do kwasu, reakcję prowadzi się przy stosunku molowym alkoholu do estru wynoszącym od 10 : 1 do 10 000 : 1.

85

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się tlenek węgla w postaci gazowej mieszaniny zawierającej 1—99,9% objętościowych tlenku węgla, przy czym resztę stanowią substancje takie jak azot, gazy szlachetne, wodór, dwutlenek węgla, para wodna i węglowodory parafinowe o 1—4 atomach węgla.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawierający metal szlachetny stosuje się związek koordynacyjny zawierający tlenek węgla i przynajmniej jeden ligand chlorowcowy, taki jak chlor, brom lub jod oraz co najmniej dwa ligandy dodatkowe.

12. Sposób według zastrz. 1 albo 11, **znamienny**

tym, że jako składnik zawierający metal szlachetny stosuje się związek mający jako ligandy dodatkowe związki fosforowe, arsenowe lub antymonowe, zawierające rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla lub rodniki aryłowe o 6—10 atomach węgla.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawierający szlachetny metal stosuje się związek mający co najmniej dwa ligandy, takie jak chlor, brom, jod, rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla lub rodniki aryłowe o 6—10 atomach węgla i co najmniej jeden ligand, taki jak związki fosforowe, arsenowe lub antymonowe, zawierające rodniki alkilowe o 1—10 atomach węgla lub rodniki aryłowe o 6—10 atomach węgla.

