ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195687
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 C 53/00
C 07 C 53/12

(22) Přihlášeno 28 08 74
(21) (PV 3587-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 04 09 73
(394220) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 05 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)
Autor vynálezu HEWLETT COLIN, NUNTHORPE MIDDLESBOROUGH (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu HALCON INTERNATIONAL, INC., NEW YORK (Sp. st. a.)

## (54) Způsob přípravy anhydridu monokarboxylové kyseliny

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby anhydridů monokarboxylových kyselin, zejména anhydridů nižších alkanových kyselin, jako je anhydrid kyseliny octové, karbonylací.

Anhydrid kyseliny octové je již dlouho znám jako průmyslová surovina a velká množství této látky se používají při výrobě acetátu celulózy. V průmyslovém měřítku se obvykle připravuje reakcí ketenu s kyselinou octovou. Rovněž je známa příprava anhydridu kyseliny octové rozkladem ethylidendiacetátu, jakož i oxidací acetaldehydu. Každý z těchto známých postupů má své nedostatky a nevýhody, a proto se stále hledá, jak postup výroby anhydridu kyseliny octové zlepšit. V patentových spisech US 2 729 561, 2 730 546 a 2 789 137 jsou popsány výroby anhydridů působením kysličníku uhelnatého na různé látky, tak zvaná karbonylace. Avšak při těchto navrhovaných postupech zahrnujících karbonylaci je třeba pracovat za velmi vysokých tlaků. Byla sice také navržena karbonylace za nižších tlaků, avšak pouze k výrobě kyseliny octové. Francouzský patentový spis č. 1 573 130 popisuje například karbonylaci methanolu a směsí methanolu s methylacetátem v přítomnosti sloučenin iridia, platiny, paládia, osmia a ruthenia a v přítomnosti bromu nebo jodu za mírnějších tlaků, než jsou tlaky používané při postupech popsaných v uvedených amerických patentových spisech. Podobně podle jihoafrického patentového spisu č. 68/2174 se vyrábí kyselina octová z týchž reakčních složek za použití sloučeniny rhodia spolu s bromem nebo jodem. Nově se popisuje v amerických patentových spisech č. 3 689 533 a 3 717 670 způsob výroby kyseliny octové v plynné fázi za použití různých katalyzátorů, zahrnujících rhodiovou složku dispergovanou na nosiči. Žádný z těchto poměrně nedávných karbonylačních postupů se netýká ani nepopisuje přípravu anhydridu kyseliny octové nebo anhydridů jiných karboxylových kyselin.

2

Z tohoto důvodu tedy stále zůstává potřeba zlepšeného způsobu výroby anhydridů karboxylových kyselin, zejména anhydridů nižších alkanových kyselin, jako je anhydrid kyseliny octové, zejména pak takového způsobu, u něhož by nebylo nutné používat vysokých tlaků jako u dosavadních způsobů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy anhydridu monokarboxylové kyseliny použitím karbonylační reakce, který se vyznačuje tím, že se nechá reagovat alkylester alkanové kyseliny obsahující až 11 atomů uhlíku v alkylu a do 12 atomů uhlíku v acyl-

skupině nebo odpovídající alkylether obsahující do 11 atomů uhlíku v alkylu, kysličník uhelnatý a jodid nebo bromid za bezvodých podmínek při teplotě 45 až 500 °C a za parciálního tlaku 0,68 kPa až 102,96 MPa v přítomnosti katalyzátoru vzácného kovu VIII skupiny periodické soustavy prvků, jako je rhodium, iridium, platina nebo osmium, případně v přítomnosti promotoru.

Tak se karbonylace uhlovodíkového halogenidu, zejména alkylhalogenidu s 1 až 4 atomy uhlíku, obzvláště jodidu nebo bromidu, například methyljodidu, provádí v přítomnosti esteru karboxylové kyseliny, zejména v přítomnosti alkylalkanoátu, nebo v přítomnosti etheru s uhlovodíkovými zbytky, jako je alkylether, za vzniku anhydridu karboxylové kyseliny, jako je anhydrid alkanové kyseliny. Tak například je možno anhydrid kyseliny octové výhodně připravit reakcí methyljodidu s kysličníkem uhelnatým za mírných parciálních tlaků, kterážto karbonylace se provádějí v přítomnosti katalyzátoru, tvořeného vzácným kovem VIII. skupiny periodického systému, a v přítomnosti methylacetátu. V těchto reakcích se jodidy mohou nahradit příslušnými bromidy. Obdobným způsobem je možno připravit jiné anhydridy nižších alkanových kyselin, například anhydrid kyseliny propionové, máselné a valerové, reakcí příslušného acylhalogenidu s nižším alkylalkanoátem nebo s nižším alkyletherem. Podobně se mohou připravit anhydridy jiných karboxylových kyselin, například anhydridy jiných alkanových kyselin, jako jsou kyseliny obsahující až 12 atomů uhlíku, jako jsou například anhydridy kyseliny kaprylové, kaprinové a laurové. Jako je tomu u anhydridů nižších alkanových kyselin, je možno připravit tyto anhydridy vyšších kyselin reakcí příslušného halogenidu s příslušnými estery, jako jsou například alkylalkanoáty s až 11 atomy uhlíku v alkylové skupině a až 12 atomy uhlíku v karboxylátové nebo acylové skupině nebo s příslušnými arylestery nebo s příslušnými ethery, jako jsou například heptylkaprylát, nonylkapronát, undecyllaurát, heptylether, nonylether, fenylether atd.

Je výhodné volit reakční složky tak, aby výsledný anhydrid byl symetrický, to je s oběma acylovými skupinami totožnými, kde tedy R v níže uvedených rovnicích (1) a (2) nebo (1) a (3) má ve všech případech totožný význam. Do rozsahu vynálezu však patří i výroba nesymetrických čili smíšených anhydridů, kterou je možno snadno uskutečnit použitím různých kombinací reagujících látek, například použitím sloučenin s různým významem substituentů R, jak je to konečně odborníkům jasné.

Výše popisované reakce je možno vyjádřit rovnicemi:

$$RX + CO \rightarrow RCOX, \quad (1)$$

$$RCOX + RCOOR \rightarrow RX + (RCO)_2O, \quad (2)$$

$$2\,RCOX + ROR \rightarrow 2\,RX + (RCO)_2O, \quad (3)$$

kde R znamená alkylový zbytek s 1 až 11 atomy uhlíku. S výhodou R znamená alkylovou skupinu, to je alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methylová, ethylová, n-propylová, isopropylová, n-butylová, sek-butylová, isobutylová a terc.butylová skupina, a X znamená jod nebo brom.

Avšak při komplexnější reakci, jež je výše uvedena, může tato probíhat i podle jiných reakčních schémat. Těkavější alkylhalogenid, nezreagovaný acylhalogenid a ether nebo ester ve výsledné reakční směsi je možno snadno odstranit, například destilací, pro opětné použití, a získaným reakčním produktem je prakticky výhradně požadovaný anhydrid karboxylové kyseliny. Při reakci v plynné fázi, která představuje výhodnou obměnu, se organické sloučeniny snadno oddělí od katalyzátoru tvořeného vzácným kovem, například destilací. Tento postup je možno provádět v jediné reakční zóně, do níž se přivádějí kysličník uhelnatý, ester nebo ether, alkylhalogenid a katalyzátor, tvořený vzácným kovem. Při výše popsaných reakcích nevzniká voda a používá se bezvodých nebo prakticky bezvodých reakčních složek, protože je důležité pracovat za prakticky bezvodých podmínek.

Způsob podle vynálezu se provádí v jediné reakční zóně, do níž se přivádí zdroj halogenidu, například alkylhalogenid, který se při dvoustupňovém provedení přivádí do první reakční zóny, a dále ester karboxylové kyseliny nebo alkylether, které se při dvoustupňovém provedení přivádějí do druhé reakční zóny; tyto reakční složky se společně zahřívají, s výhodou v kapalné fázi, v přítomnosti kysličníku uhelnatého a katalyzátoru, tvořeného vzácným kovem VIII. skupiny periodické soustavy. Do rozsahu vynálezu spadá rovněž i případ, kdy alkylhalogenid vzniká in situ a halogenid je tedy možno přidávat do soustavy nejen jako alkylhalogenid, ale halogenovou část je možno rovněž dodávat ve formě jiného organického halogenidu nebo hydrohalogenidu nebo jiného anorganického halogenidu, například ve formě solí, jako jsou soli alkalického kovu nebo jiných kovů nebo dokonce i ve formě elementárního jodu nebo bromu. Po skončení reakce se jednotlivé složky reakční směsi snadno od sebe oddělí, například frakční destilací.

Při provádění způsobu podle vynálezu jsou vhodné teploty v širokém rozmezí, například od 45 do 500 °C, avšak s výhodou se používá teplot od 100 do 300 °C, zejména potom teplot v rozmezí 125 až 250 °C.

Rovněž je možno použít nižších teplot, než jsou uvedené teploty, které však vedou k nižším reakčním rychlostem; i vyšších reakčních teplot je možno použít, avšak bez jakékoliv výrazné výhody. Reakční doba ne-

ní kritickým parametrem způsobu podle vynálezu a závisí ve značné míře na použité teplotě, avšak typickými dobami setrvání jsou například doby od 0,1 do 20 hodin. Reakce se provádí za tlaku vyššího než je atmosférický tlak, avšak jedním z význaků vynálezu je, že není třeba nadměrně vysokých tlaků vyžadujících zvláštní vysokotlaké zařízení. Obecně je možno reakci účinně provádět za parciálního přetlaku kysličníku uhelnatého 34,5 kPa až 13,8 MPa, s výhodou 172 kPa až 6,9 MPa, ačkoliv je také možno použít parciálního přetlaku kysličníku uhelnatého v rozmezí 0,68 kPa až 102,96 MPa. Celkovým tlakem je s výhodou tlak, nutný k udržení reakční směsi v kapalné fázi, a v tomto případě se reakce může s výhodou provádět v autoklávu nebo podobném zařízení. Na konci požadované doby setrvání se reakční směs rozdělí ve své jednotlivé složky, například destilací. S výhodou se reakční produkt vede do destilační zóny, kterou může být frakční destilační kolona nebo řada kolon s dostačující účinností k oddělení alkylhalogenidu, acylhalogenidu a esteru nebo etheru od vlastního produktu, kterým je anhydrid. Teploty varu těchto jednotlivých složek jsou od sebe dostatečně vzdáleny, že oddělení jednotlivých složek od sebe běžnou destilací neskýtá žádný problém. Podobně je možno anhydrid snadno oddestilovat od katalyzátoru tvořeného vzácným kovem. K alkylhalogenidu a ke katalyzátoru, tvořenému vzácným kovem, jakož i k acylhalogenidu se potom mohou přidat čerstvá množství esteru nebo etheru a kysličníku uhelnatého, která se pak nechají zreagovat k získání dalších množství anhydridu.

Konečná reakční směs obvykle obsahuje acylhalogenid spolu s vyráběným anhydridem; význakem vynálezu je, že tento acylhalogenid po oddělení od anhydridu se může znovu použít k reakci s esterem nebo etherem buď recyklováním do reakční směsi, nebo při oddělené reakci acylhalogenidu s etherem nebo esterem (rovnice 2 a 3) za vzniku dalšího množství anhydridu.

Poměr esteru nebo etheru k halogenidu v reakční soustavě může kolísat v širokém rozmezí. Typicky se používá 1 až 500 ekvivalentů esteru nebo etheru na 1 ekvivalent halogenidu, s výhodou pak 1 až 200 ekvivalentů na 1 ekvivalent. Při použití esteru se tedy typicky používá 1 až 500 molů, s výhodou 1 až 200 molů esteru na 1 mol halogenidové reakční složky, a při použití etheru se používá 0,5 až 250, s výhodou 0,5 až 100 molů na 1 mol halogenidu. Udržováním parciálního tlaku kysličníku uhelnatého v uvedených mezích jsou vždy přítomna dostatečná množství reakčních složek pro reakci s alkylhalogenidem.

Reakce, popsaná rovnicí (1), se může s výhodou provádět v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla. I když tímto rozpouštědlem nebo ředidlem může být organické rozpouštědlo, které je inertní k reakčním složkám, může jím rovněž být ester karboxylové kyseliny nebo alkylether, a tak bude vznikat anhydrid karboxylové kyseliny spolu s acylhalogenidem, který je v tomto případě požadovaným produktem.

V přítomnosti ředidla nebo rozpouštědla se způsob podle vynálezu provádí obzvláště výhodně tehdy, když reakční složka má poměrně nízkou teplotu varu, jako je tomu u ethyletheru. Přítomnost výševroucího rozpouštědla nebo ředidla, kterým může být sám vyráběný anhydrid, například anhydrid octový v případě ethyletheru, nebo kterým může být příslušný ester, například methylacetát, opět v případě methyletheru, umožní použití mírnějšího celkového tlaku. Jinak může být rozpouštědlem nebo ředidlem jakékoliv organické rozpouštědlo, které je inertní vůči reakčním složkám za podmínek způsobu, jako jsou uhlovodíky, například oktan, benzen, toluen, nebo karboxylové kyseliny, například kyselina octová, apod. Vhodně se volí takové rozpouštědlo nebo ředidlo, které má teplotu varu dostatečně odlišnou od teplot varu složek reakční směsi, takže se dá snadno oddělit.

Katalyzátor, tvořený vzácným kovem VIII. skupiny, to jest iridium, osmium, platina, paládium, rhodium nebo ruthenium, se může použít v jakékoliv vhodné formě, například v nultém valenčním stupni nebo jakémkoliv jiném vyšším valenčním stupni. Například může být použitým katalyzátorem kov jako takový v jemně práškové formě nebo ve formě uhličitanu, kysličníku, hydroxidu, bromidu, jodidu, chloridu, nižšího alkoxidu (methoxidu), fenoxidu nebo karboxylátu kovu, kde karboxylátový ion je odvozen od alkanové kyseliny s 1 až 20 atomy uhlíku. Podobně je možno použít komplexů uvedených kovů, například karbonylů těchto kovů, jako jsou karbonyl iridia nebo karbonyl rhodia, jakož i jiných komplexů, jako jsou karbonylhalogenidy, například iridium-trikarbonylchlorid vzorce

$$[Ir(CO)_3Cl]_2$$

nebo acetylacetonátů, jako je například rhodiumacetylacetonát vzorce

$$Rh(C_5H_7O_2)_3 .$$

Kysličník uhelnatý se s výhodou používá v prakticky čisté formě, jak je dostupný obchodně, avšak popřípadě mohou být přítomna inertní ředidla, jako je kysličník uhličitý, dusík, methan a vzácné plyny. Přítomnost inertních ředidel neovlivňuje karbonylační reakci, avšak jejich přítomnost vyžaduje zvýšit celkový tlak k udržení požadovaného parciálního tlaku kysličníku uhelnatého. Kysličník uhelnatý, právě tak jako ostatní reakční složky, má však být prakticky suchý, to je kysličník uhelnatý a ostatní reakční složky nemají prakticky obsahovat vodu. Přítomnost menších množství vody, jako tomu bývá u komerčně získávaných reakčních složek, je však zcela přijatelná.

Překvapivě bylo zjištěno, že účinnost katalyzátorů, tvořených výše popsanými vzácnými kovy VIII. skupiny, je možno výrazně zvýšit, zejména pokud jde o reakční rychlost a koncentraci produktu, současným použitím promotoru. Mezi účinné promotory patří prvky s atomovou hmotností nad 5 ze skupin IA, IIA, IIIA, IVB, VIB a nevzácné kovy ze skupiny VIII., jakož i kovy ze skupiny lanthanidů a aktinidů periodické soustavy. Obzvláště výhodné jsou kovy s nižší atomovou hmotností z každé z těchto skupin, například kovy s atomovými hmotnostmi pod 100, a zejména výhodné jsou kovy ze skupin IA, IIA a IIIA. Obecně je možno za nejvhodnější kovy považovat lithium, hořčík, vápník, titan, chrom, železo, nikl a hliník. Nejvýhodnější jsou lithium, hliník a vápník, zejména pak lithium. Promotorů je možno použít v elementární formě, například jemně mleté nebo práškové kovy, nebo je jich možno použít ve formě sloučenin různých druhů, jak anorganických, tak i organických, pokud mohou účinně zavádět uvedený kov do reakční soustavy. Tak typické sloučeniny promotorových prvků zahrnují kysličníky, hydroxidy, halogenidy (například bromidy a jodidy), oxyhalogenidy, hydridy, alkoxidy apod. Zejména výhodnými organickými sloučeninami jsou soli organických monokarboxylových kyselin, například alkanoáty, jako jsou acetáty, butyráty, dekanoáty a lauráty, benzoáty apod. Mezi další sloučeniny patří alkylderiváty kovů, karbonylové sloučeniny, jakož i cheláty, asociační sloučeniny a enolové soli. Obzvláště výhodné jsou elementární formy, ze sloučenin pak bromidy nebo jodidy, a organické soli, například soli monokarboxylové kyseliny, odpovídající vyráběnému anhydridu. Je možno použít popřípadě i směsí promotorů, zejména směsí kovů z různých skupin periodické soustavy. Přesný mechanismus vliv promotoru nebo přesný způsob, jakým promotor působí, není znám, bylo však pozorováno, že použije-li se promotoru v elementární formě, například ve formě jemně práškového kovu, je indukční interval krátký.

Množství použitého promotoru může kolísat ve značných mezích, avšak s výhodou se promotoru používá v množství 0,0001 molu až množství 100 molů na 1 mol katalyzátoru, tvořeného vzácným kovem VIII. skupiny, zejména v množství 0,001 až 10 molů na 1 mol katalyzátoru.

Při zpracování reakčních směsí, například výše uvedenou destilací, zůstává promotor obvykle zpět společně s katalyzátorem, tvořeným vzácným kovem z VIII. skupiny, to je jako jedna z nejméně těkavých složek, a s výhodou se recykluje nebo jinak zpracuje spolu s katalyzátorem.

Bylo zjištěno, že reakce (3) probíhá ve dvou stupních:

$$RCOX + ROR \rightarrow RX + RCOOR \rightarrow RX + (RCO)_2O \xrightarrow{RCOX} \quad (4)$$

Podle jednoho aspektu způsobu podle vynálezu je možno reakce acylhalogenidu s hydrokarbyetherem použít k přípravě příslušného esteru, který je možno popřípadě ze soustavy izolovat jako meziprodukt. Protože promotor má sklon podporovat tvorbu anhydridu, to je zvyšuje rychlost druhého stupně v rovnici (4), nemá se používat promotoru v případě, je-li žádoucí izolovat ester získaný jako meziprodukt.

Je zřejmé, že výše popsané reakce je možno snadno provádět nepřetržitě, přičemž se reakční složky a katalyzátor, s výhodou v kombinaci s promotorem, nepřetržitě přivádějí do reakční zóny a získaná reakční směs se nepřetržitě destiluje k oddělení těkavých organických složek a k získání výsledného produktu, sestávajícího prakticky z anhydridu karboxylové kyseliny; další reakční složky se recyklují a v případě, kdy se reakce provádí v kapalné fázi, se rovněž recykluje frakce, obsahující vzácný kov VIII. skupiny a popřípadě promotor. Je zřejmé, že při nepřetržitém postupu zůstává halogenová část v soustavě po celou dobu, pouze s výjimkou občasných ztrát při manipulaci nebo čištění. Malé množství halogenu, které je nutno čas od času přidávat, se s výhodou přidává ve formě hydrokarbylhalogenidu, avšak, jak již bylo výše uvedeno, může se halogenová část rovněž přidat ve formě jiného organického halogenidu nebo jako halogenovodík nebo jiný anorganický halogenid, například jako sůl, jako je sůl alkalického kovu nebo jiných kovů, nebo jako elementární jod nebo brom.

Jak již bylo výše uvedeno, je možno karbonylační reakci při postupu podle vynálezu provádět i v plynné fázi při vhodné regulaci celkového tlaku v závislosti na teplotě tak, aby reakční složky byly při styku s katalyzátorem ve formě par. Při postupu v plynné fázi jakož i při postupu v kapalné fázi, je-li to žádoucí, mohou být katalyzátor a promotor, to je složky katalyzátoru, naneseny na nosiči, to je mohou být dispergovány na nosiči obvyklého druhu, jako je kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, karbid křemíku, kysličník zirkoničitý, uhlík, bauxit, attapulgitová hlinka apod. Složky katalyzátoru se mohou nanést na nosič běžným způsobem, například napuštěním nosiče roztokem katalyzátoru, nebo roztokem katalyzátoru a promotoru s následným vysušením. Koncentrace složek katalyzátoru na nosiči může kolísat v širokých mezích, například od 0,01 hmotnostního % do 10 hmotnostních % nebo výše.

Dále uvedené příklady vynález blíže objasňují, aniž by omezovaly jeho rozsah. V příkladech jsou, pokud není jinak uvedeno,

všechny díly a procenta díly a procenty hmotnostními.

Příklad 1

Směs 71 dílu methyljodidu, 0,83 dílu hydrátu rhoditého a 300 dílů methylacetátu se za míchání zahřívá při teplotě 175 až 200 °C Celsia v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 5,0 až 4,0 MPa při celkovém přetlaku 6,9 MPa. Po 3 hodinách reakce je absorbováno 0,7 molu kysličníku uhelnatého na 1 mol methyljodidu a podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 7,7 % acetyljodidu a 8,7 % anhydridu kyseliny octové. Zbytek reakční směsi tvoří nezreagované složky a katalyzátor. Autokláv se ochladí, tlak se uvolní a reakční směs se vypustí. Pak se reakční směs zředí 100 díly nonanu, aby se usnadnilo oddělení jednotlivých složek, a destiluje při atmosférickém tlaku v 15patrové koloně. Methyljodid a methylacetát destilují nejprve při teplotě 45 až 57 °C v hlavě kolony, pak se při teplotě 108 až 111 °C jímá 18,7 dílu acetyljodidové fáze, načež při teplotě 113 až 127,5 °C destiluje dvoufázová frakce anhydridu kyseliny octové a nonanu. Spodní fáze v množství 21,6 dílu se oddělí; podle analýzy plynovou chromatografií a podle infračerveného spektra je touto fází prakticky čistý anhydrid kyseliny octové.

Příklad 2

Směs 300 dílů methylacetátu, 35 dílů methyljodidu a 1,6 dílu hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 200 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého při parciálním tlaku kysličníku uhelnatého 4,0 MPa a celkovém přetlaku 6,9 MPa. Po 2 hodinách reakce je absorbováno 0,46 molu kysličníku uhelnatého na 0,246 molu methyljodidu; podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 15,3 % (40 dílů) anhydridu octového spolu s 4,5 % acetyljodidu (11,9 dílu). Zbytek reakční směsi tvoří nezreagované reakční složky a katalyzátor.

Příklad 3

Směs 6 dílů methylacetátu, 0,7 dílu methyljodidu a 0,1 dílu chloridu rhoditého se zahřívá v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním přetlaku 2,06 MPa při teplotě 175 °C po 16 hodin v rotační tlakové nádobě vyložené smaltem. Podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 10 % (0,6 dílu) anhydridu kyseliny octové a 2,8 % (0,17 dílu) acetyljodidu. Zbytek reakční směsi odpovídá zbytkům, popsaným v příkladech 1 a 2.

Příklad 4

Směs 6 dílů methylacetátu, 0,7 dílu methyljodidu a 0,1 dílu jodidu rhoditého se zahřívá v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 2,4 MPa při teplotě 175 °C po 16 hodin v rotační smaltované tlakové nádobě. Podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 15 % (0,9 dílu) anhydridu kyseliny octové a 2,8 % (0,17 dílu) acetyljodidu ve směsi s nezreagovanými výchozími látkami a katalyzátorem.

Příklad 5

Opakuje se postup z příkladů 1 až 4, avšak za použití acetylbromidu a methylbromidu místo acetyljodidu a methyljodidu. Jako reakční produkt se získají příslušné sloučeniny, avšak v podstatně nižším výtěžku.

Příklad 6

Opakuje se postup z příkladů 1 až 4, avšak za použití ethylpropionátu, propionyljodidu a ethyljodidu místo methylacetátu, acetyljodidu a methyljodidu. Získá se anhydrid kyseliny propionové, přičemž podle postupu z příkladu 1 až 4 vzniká rovněž propionyljodid.

Příklad 7

Opakuje se postup z příkladů 1 až 4, jen se místo methylacetátu použije ekvivalentního množství dimethyletheru. Získá se anhydrid kyseliny octové a acetyljodid.

Příklad 8

Směs 300 dílů methylacetátu, 182 dílů dimethyletheru, 8,8 dílu lithiumjodidu, 65 dílů methyljodidu, 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého a 3 dílů práškového chromu se za míchání zahřívá při teplotě 150 °C v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,8 MPa při celkovém přetlaku 5,5 MPa. Po 10 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 54 % (407 dílů) anhydridu kyseliny octové a 31 % (233 dílů) methylacetátu. Zbytek reakční směsi tvoří nezreagované výchozí látky, reakční meziprodukty a složky katalyzátoru.

Příklad 9

Opakuje se postup z příkladu 8, avšak místo methyljodidu a práškového chromu se použije ekvivalentního množství jodidu lithného. Získá se anhydrid kyseliny octové a methylacetát.

Příklad 10

Směs 187 dílů dimethyletheru, 408 dílů anhydridu kyseliny octové, 70 dílů jodidu lithného a 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 150 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,27 MPa a o celkovém přetlaku 4,5 MPa. Po 10 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 64 % (498 dílů) anhydridu kyseliny octové a 21,5 % (167 dílů) methylacetátu.

Příklad 11

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 18,5 dílu jodu a 3 dílů práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém tlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách rekce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 59 % (121 díl) anhydridu kyseliny octové. V tomto příkladu a také v následujících příkladech, kde je podle analýzy uveden anhydrid jako produkt, tvoří zbytek reakční směsi ve všech případech nezreagované výchozí látky, reakční meziprodukty a složky katalyzátoru, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 12

Směs 600 dílů methylacetátu, 65 dílů methyljodidu, 9 dílů jodidu lithného, 3 dílů práškového chromu a 3 dílů chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 175 °C v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 8 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 71,1 % (601 díl) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 13

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 17,5 dílu jodidu hlinitého a 1 dílu práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 67,6 % (141 díl) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 14

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 17,5 dílu jodidu hořečnatého a 1 dílu práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 40 % (76 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 15

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého a 20 dílů bezvodého jodidu chromnatého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém tlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 52,2 % (104 díly) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 16

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 18,5 dílu methyljodidu, 1 dílu práškového chromu a 3 dílů kysličníku titaničitého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 39 % (81 díl) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 17

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 18,5 dílu methyljodidu a 5,7 dílu karbonylu chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 51 % (103 díly) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 18

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 18,5 dílu methyljodidu a 3 dílů práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 56,5 % (115 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 19

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu

hydrátu chloridu rhoditého, 1 dílu práškového chromu, 2,5 dílu kysličníku hlinitého a 18,5 dílu methyljodidu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle výsledků plynové chromatografie 59 % (122 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 20

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 37 dílů methyljodidu, 2,2 dílu karbonylu chromu a 1 dílu kysličníku hlinitého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhličitého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa. Po 3 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle výsledků plynové chromatografie 56 proc. (127 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 21

Směs 600 dílů methylacetátu, 140 dílů jodidu lithného a 6 dílů hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém tlaku 2,4 MPa. Po 8 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 75,2 % (707 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 22

Směs 600 dílů methylacetátu, 35 dílů methyljodidu, 70 dílů jodidu lithného a 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 8 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 78,4 (707 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 23

Směs 600 dílů methylacetátu, 17 dílů lithiumacetátu, 35 dílů jodidu lithného a 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,45 MPa a o celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 8 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 68 % (528 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 24

Směs 300 dílů methylacetátu, 35 dílů methyljodidu a 2,2 dílu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 225 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 2,2 MPa a o celkovém přetlaku 6,9 MPa. Po 14 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 22 proc. anhydridu kyseliny octové. Zbytek reakční směsi tvoří nezreagované výchozí látky, reakční meziprodukty a katalyzátory.

Příklad 25

Směs 6 dílů methylacetátu, 0,7 dílu jodidu lithného a 0,1 dílu bromidu platnatého se zahřívá při teplotě 175 °C v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 2,4 MPa a o celkovém přetlaku 4,4 MPa po 16 hodin v rotační tlakové smaltované nádobě. Podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 1,4 proc. (0,1 dílu) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 26

Směs 6 dílů methylacetátu, 0,2 dílu jodidu lithného a 0,1 dílu chloridu osmia se zahřívá při teplotě 175 °C po 16 hodin v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 2,4 MPa a při celkovém přetlaku 4,4 MPa v rotační tlakové smaltované nádobě. Podle analýzy plynovou chromatografií obsahuje reakční směs 4,5 % (0,28 dílu) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 27

Směs 150 dílů methylacetátu, 18,5 dílu methyljodidu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 1,0 dílu práškového chromu a 7,0 dílu methoxidu sodného se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o počátečním parciálním tlaku 0,49 MPa a při celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 22,5 proc. (41,5 dílu) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 28

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 1,5 dílu hexakarbonylu molybdenu, 16,0 dílů methyljodidu a 2,5 dílu jodidu lithného se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 0,48 MPa a při celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 4 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 40,0 % (82,7 dílu) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 29

Směs 150 dílů fenylbenzoátu, 5 dílů jod-

benzenu, 0,75 dílu hydrátu chloridu rhoditého, 8 dílů jodidu lithného, 1 dílu práškového chromu a 100 dílů benzenu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v tlakové nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 2,4 MPa a při celkovém přetlaku 3,5 MPa. Po 10 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy 36 % anhydridu kyseliny benzoové.

Příklad 30

Směs 600 dílů heptykaprylátu, 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého, 170 dílů jodidu lithného a 3 dílů práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého při celkovém přetlaku 3,5 MPa. Po 12 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy 24 % (190 dílů) anhydridu kyseliny kaprylové.

Příklad 31

Směs 190 dílů dimethyletheru, 300 dílů methylacetátu, 74 dílů methyljodidu a 3 dílů chloridu rhoditého se zahřívá za míchání při teplotě 150 °C v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 0,84 MPa a při celkovém přetlaku 5,6 MPa. Po 2 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 76 % (489 dílů) methylacetátu a malý podíl anhydridu kyseliny octové.

Příklad 32

Směs 375 dílů dimethyletheru, 75 dílů methyljodidu a 3 dílů hydrátu chloridu rhoditého se zahřívá při teplotě 110 °C za míchání v autoklávu z nerezavějící oceli v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 1,3 MPa a při celkovém přetlaku 5,6 MPa. Po 2 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 16,3 % (80 dílů) methylacetátu a 2,4 % (12 dílů) anhydridu kyseliny octové.

Příklad 33

Směs 150 dílů methylacetátu, 0,75 dílů hydrátu chloridu rhoditého, 24,7 dílu jodidu ceritého a 1 díl práškového chromu se zahřívá při teplotě 175 °C v tlakové smaltované nádobě v atmosféře kysličníku uhelnatého o parciálním tlaku 0,48 MPa a při celkovém přetlaku 2,4 MPa. Po 8 hodinách reakce obsahuje reakční směs podle analýzy plynovou chromatografií 22,1 % (41,5 dílu) anhydridu kyseliny octové.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy anhydridu monokarboxylové kyseliny použitím karbonylační relakce, vyznačený tím, že se nechá reagovat alkylester alkanové kyseliny obsahující do 11 atomů uhlíku v alkylu a do 12 atomů uhlíku v acylskupině nebo odpovídající alkylether obsahující do 11 atomů uhlíku v alkylu, kysličník uhelnatý a jodid nebo bromid za bezvodých podmínek při teplotě 45 až 500 °C a za parciálního tlaku 0,68 kPa až 102,96 MPa v přítomnosti katalyzátoru vzácného kovu VIII. skupiny periodické soustavy prvků, jako je rhodium, iridium, platina nebo osmium, případně v přítomnosti promotoru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako bromid nebo jodid použije alkylbromid nebo jodid s 1 až 4 atomy uhlíku, například methyl- nebo ethylbromid nebo jodid.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se použije promotoru vybraného ze skupiny zahrnující prvek atomové hmotnosti větší než 5, skupin IA, IIA, IIIA, IVB nebo VIB, kov skupiny VIII kromě vzácných kovů nebo kov ze skupiny lanthanidů a aktinidů periodické soustavy prvků.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačený tím, že se jako promotorů použijí kovy, které mají nižší atomovou hmotnost v těchto skupinách, jako jsou například lithium, hořčík, cerium, titan, chrom, železo, nikl nebo hliník.

Severografia, n. p., závod 7, Most