

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 954030 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **954030**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C 51/12
C07C 51/56
C07C 67/36**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.08.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.08.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.08.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

21.02.1995 GB 9503382

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BP Chemicals Limited, Britannic House, 1 Finsbury Circus, London EC2M 7BA, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Ditzel, Evert Jan, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 •Jones, Michael David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •Poole, Andrew David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
4 •Sunley, John Glenn, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
5 •Watt, Robert John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä alkoholin karbonyloimiseksi

Förfarande för karbonylering av alkohol

Menetelmä alkoholin karbonyloimiseksi

Tämä keksintö koskee karbonylointimenetelmää ja erityisesti menetelmää C_{1-4} -alkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen karbonyloimiseksi rhodiumkatalyytin ja alkyylihalogenidin läsnä ollessa.

Rhodiumkatalyyttien läsnä ollessa tapahtuvat karbonylointimenetelmät ovat tunnettuja ja niitä on kuvattu esim. julkaisuissa US 3 769 329, GB 1 468 940, GB 1 538 783 ja EP 0 087 070.

Karbonylointimenetelmät rutenium- ja osmiumkatalyyttien läsnä ollessa ovat myös tunnettuja. Täten GB-patentti 1 234 641 kuvaa menetelmää orgaanisen hapon tai esterin tuottamiseksi karbonyloimalla alkoholia, halidia, esterinä, eetterinä tai fenolia sellaisen jalometallikatalyytin läsnä ollessa joka on iridium, platina, palladium, osmium tai rutenium tai näiden yhdiste, sekä promoottorin, joka on halogeeni tai halogeeniyhdiste, läsnä ollessa.

Jenner et al.:n mukaan, J. Mol. Catalysis 40 (1987) 71 - 82, ruteeniyhdisteet ovat tehokkaita karbonylointikatalyyttejä muuttamaan primäärisiä alkoholeja hapoiksi ja estereiksi korkeissa CO-paineissa. Esitetyissä esimerkeissä standardiolosuhteena oli 450 baarin CO-paine, ja matalien CO-paineiden sanottiin johtavan korkeisiin hiilivetyisaantoihin ja pienempään esterin saantoon.

GB-patenttihakemus 2 029 409 kuvaa alifaattisten karboksyylihapojen ja estereiden valmistusta antamalla hiilimonoksidin reagoida alkoholien kanssa kohotetussa paineessa 34 ilmakehää tai sitä korkeammassa, ruteniumkatalyytin ja halogeenipitoisen promoottorin läsnä ollessa.

US-patentti 4 046 807 koskee menetelmää etikkahapopanhydridin valmistamiseksi etikkahapon metyyliesteristä ja hiilimonoksidista ryhmän VIII jalometallikatalyytin,

joka on rutenium, rhodium, palladium, osmium, iridium tai platina, läsnä ollessa.

5 Ratkaistava teknillinen ongelma on tuottaa parannettu menetelmä C_{1-4} -alkyylialkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen karbonyloimiseksi rhodiumkatalyytin ja alkyylihalogenidin läsnä ollessa.

Täten tämän keksinnön mukaisesti on tuotettu menetelmä C_{1-4} -alkyylialkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen karbonyloimiseksi, joka menetelmä käsittää C_{1-4} -alkyylialkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen kontaktoimisen hiilimonoksidilla nestemäisessä reaktiokoostumuksessa karbonylointireaktorissa, joka menetelmä on tunnettu siitä että reaktiokoostumus sisältää (a) rhodiumkatalyyttiä, (b) alkyylihalogenidia, ja (c) promoottorina
10 ainakin joko ruteniumia tai osmiumia.

Tämän keksinnön mukainen karbonylointituote sisältää vastaavaa karboksyylihappoa, alkyyliesteriä ja/tai karboksyylihappoanhydridiä. Tätten vastaava karboksyylihappotuote alkyylialkoholille, jossa on n hiiliatomia, on
20 karboksyylihapo, jossa on n + 1 hiiliatomia. Vastaava esterituote alkyylialkoholille, jossa on n hiiliatomia, on esteri karboksyylihapposta, jossa on n + 1 hiiliatomia, ja alkoholireagenssista. Vastaava karboksyylihappoanhydridituote alkyylialkoholille, jossa on n hiiliatomia, on anhydridi karboksyylihapposta, jossa on n + 1 hiiliatomia.
25 Edullisesti tuotetaan tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä etikkahappoa, metyyliasetaattia ja/tai etikkahappoanhydridiä karbonyloimalla metanolia ja/tai sen reaktiivista johdannaista. Edullisesti käytetään reagenssina metanolia ja/tai metyyliasetaattia. Etikkahappoa voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaisella menetelmällä karbonyloimalla metanolia ja/tai metanolin reaktiivisia johdannaista mukaan lukien metyyliasetaatin, dimetyylieetterin ja metyylijodidin. Etikkahappoanhydridiä voidaan valmistaa
30 tämän keksinnön mukaisella menetelmällä karbonyloimalla,
35

olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa, metyyliasettaattia ja/tai dimetyylieetteriä valinnaisesti metanolin ja/tai veden ollessa läsnä reaktoriin syötettävissä reagensseissa.

5 Karboksyylihappoa voidaan valmistaa karbonylointituotteena tämän keksinnön mukaisella menetelmällä silloin kun reaktiokoostumuksessa on läsnä vettä ainakin äärellinen pitoisuus, joka on ainakin 0,1 paino-%. Vesi voi muodostua *in situ* nestemäisessä reaktiokoostumuksessa, esimerkiksi esteröitymisreaktiossa alkoholireagenssin ja karboksyylihappotuotteen välillä. Vettä voidaan myös lisätä karbonylointireaktoriin yhdessä tai erikseen muihin nestemäisen reaktiokoostumuksen komponentteihin nähden. Vesi voidaan erottaa muista reaktorista poistettavista reaktiotuotteista ja se voidaan kierrättää hallittuina määrinä, jotta säilytetään veden pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa. Veden sopiva pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on alueella 0,1 - 15 paino-%. Veden pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa pidetään edullisesti alle 14 paino-%:ssa, edullisemmin alle 11 paino-%:ssa, edullisimmin alle 7 paino-%:ssa.

25 Karboksyylihappoanhydridiä voidaan tuottaa karbonylointituotteena tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä valinnaisesti karboksyylihapon kanssa varmistumalla siitä, että nestemäinen reaktiokoostumus pidetään olennaiselta osin vedettömässä tilassa. Olennaiselta osin vedettömällä tilalla tarkoitetaan veden täydellistä puuttumista tai että karbonylointireaktorin nestemäinen reaktiokoostumus sisältää alle 0,1 paino-% vettä.

30 Ainakin osa alkoholista ja/tai sen reaktiivisesta johdannaisesta muuttuu vastaavaksi esteriksi ja siten esiintyy sellaisena nestemäisessä reaktioseoksessa reagoimalla karboksyylihappotuotteen tai liuottimen kanssa. Mitä tahansa sopivaa esterin pitoisuutta nestemäisessä reaktiokoostumuksessa voidaan käyttää, esimerkiksi alueel-

35

la 0,1 - 50 paino-%, edullisesti korkeintaan noin 35 paino-%. Täten esimerkiksi jatkuvatoimisessa menetelmässä etikkahapon valmistamiseksi karbonyloimalla metanolia ja/tai sen reaktiivista johdannaista veden läsnä ollessa, voi metyyliasetaatin pitoisuus nestemäisessä reaktioseoksessa olla tyypillisesti jopa 5 paino-%, kun taas jatkuvatoimisessa menetelmässä etikkahappoanhydridin valmistamiseksi karbonyloimalla metanolia ja/tai sen reaktiivista johdannaista olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa voi metyyliasetaatin pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olla tyypillisesti alueella 15 - 30 paino-%.

On havaittu että alennettaessa veden pitoisuutta nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on edullista kohottaa esteripitoisuutta. Täten esimerkiksi menetelmässä etikkahapon valmistamiseksi vesipitoisuudessa 5,7 paino-% on metyyliasetaattipitoisuus edullisesti suurempi kuin 1,2 paino-% ja vesipitoisuudessa 2,5 paino-% metyyliasetaattipitoisuus on edullisesti suurempi kuin 2 paino-%.

Rhodiumkatalyytti nestemäisessä reaktioseoksessa voi sisältää mitä tahansa rhodiumpitoista yhdistettä, joka liukenee nestemäiseen reaktiokoostumukseen. Rhodiumkatalyytti voidaan lisätä nestemäiseen reaktiokoostumukseen missä tahansa sopivassa muodossa, joka liukenee nestemäiseen reaktiokoostumukseen tai on muutettavissa liukoiseen muotoon. Esimerkkejä sopivista rhodiumpitoisista yhdisteistä, joita voidaan lisätä nestemäiseen reaktiokoostumukseen ovat $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$, rhodium(III)kloridi, rhodium(III)kloriditrihydraatti, rhodium(III)bromidi, rhodium(III)jodidi, rhodium(III)asetatti, rhodiumdikarbonyyliasetyyliasetonaatti, $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ ja $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

Rhodiumkatalyytin pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on edullisesti alueella 50 - 5 000 ppm painosta rhodiumia, edullisesti 100 - 1 500 ppm.

Rutenium- ja/tai osmiumpromoottori voi sisältää mitä tahansa ruteniumia ja/tai osmiumia sisältävää yhdistettä, joka liukenee nestemäiseen reaktiotuotteeseen. Promoottori voidaan lisätä nestemäiseen reaktiotuotteeseen 5 karbonyloitireaktiota varten missä tahansa sopivassa muodossa, joka liukenee nestemäiseen reaktiokoostumukseen tai on muutettavissa liukoiseen muotoon. Tätä promoottoriyhdistettä voidaan käyttää kloridittomina yhdisteinä, kuten asetaatteina, jotka liukenevat yhteen tai useampaan neste- 10 mäisen reaktiokoostumuksen komponenteista, esimerkiksi veteen ja/tai etikkahappoon, ja siten ne voidaan lisätä reaktioon liuoksina näissä.

Esimerkkejä sopivista ruteniumpitoisista yhdisteistä, joita voidaan käyttää ovat rutenium(III)kloridi, rutenium(III)kloriditrihydraatti, rutenium(IV)kloridi, rutenium(III)bromidi, rutenium(III)jodidi, ruteniummetalli, ruteniumoksidit, rutenium(III)formaatti, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, tetra(aseto)kloorirutenium(II,III), rutenium(III)asetaat- 15 ti, rutenium(III)propionaatti, rutenium(III)butyraatti, ruteniumpentakarbonyyli, triruteniumdodekyylikarbonyyli ja ruteniumhalogeenikarbonyylien seokset, kuten diklooritri- 20 karbonyylirutenium(II)dimeeri, dibromitrikarbonyylirutenium(II)dimeeri, sekä muut orgaaniset ruteenikompleksit, kuten tetraklooribis(4-kymeeni)dirutenium(II), tetraklooribis(bentseeni)dirutenium(II), dikloori(syklo-okta-1,5- 25 dieeni)rutenium(II)polymeeri sekä tris(asetyyliasetonaatti)rutenium(III).

Esimerkkejä sopivista osmiumpitoisista yhdisteistä joita voidaan käyttää ovat osmium(III)kloridihydraatti ja 30 vedetön osmiummetalli, osmiumtetraoksidi, triosmiumdodekakar- 30 bonyyli, pentakloori-p-nitrododiosmium, sekä osmiumhalogeenikarbonyylien seokset, kuten trikarbonyylidikloori- 30 osmium(II) ja muut orgaaniset osmiumkompleksit.

Tuotettaessa etikkahappoanhydridiä karbonyloimalla 35 metyyliasetaatia valinnaisesti metanolin kanssa tämän

keksinnön mukaisella menetelmällä panosautoklaavikokeissa, jotka kestivät ainoastaan noin 20 minuuttia, havaittiin, että rutenium(III)trikloridi ja osmium(III)trikloridi eivät olleet sopivia promoottorin lähteitä ellei hiilimonoksidisyöttökaasussa ollut läsnä myös vetyä. Haluamatta sioutoutua mihinkään teoriaan uskotaan, että kun etikkahappoanhydridiä tuotetaan käyttäen tämän keksinnön mukaista menetelmää, promoottori on edullista lisätä nestemäiseen reaktioseokseen matalan hapetustilan muodossa tai muuttaa matalaan hapetustilaan *in situ* nestemäisessä reaktioseoksessa. Täten nämä esimuodot voidaan muuttaa sopivaan muotoon pidempien ajanjaksojen aikana, esimerkiksi jatkuvassa karbonylointimenetelmässä, jossa katalyyttiä kierrätetään jatkuvasti karbonylointireaktorin ja tuotteen talteenotto-vyöhykkeen välillä.

Sopiva promoottori:rhodiumkatalyytti-moolisuhde on alueella 0,1:1 - 20:1, edullisesti 1:1 - 10:1. Edelleen on edullista, että kun tämän keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan olennaiselta osin vedettömässä nestemäisessä reaktiokoostumuksessa, on promoottori:rhodium-moolisuhde noin 1:1.

Alkyylihalogenidissa on edullisesti alkyyyliryhmä, joka on sama kuin reagenssin alkyyyliryhmä, ja edullisemmin metyyli. Alkyylihalogenidi on edullisesti jodidi tai bromidi, edullisimmin jodidi. Alkyylihalogenidin pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on edullisesti alueella 1 - 30 paino-%, edullisesti 1 - 20 paino-%, edullisemmin 5 - 20 paino-%.

Hiilimonoksidireagenssi voi olla olennaiselta osin puhdasta tai se voi sisältää inerttejä epäpuhtauksia, kuten hiilidioksidia, metaania, typpeä, jalokaasuja, vettä ja paraffiinisia C₁₋₄-hiilivetyjä.

Hiilimonoksidisyötössä olevan ja *in situ* vesikaasun siirtoreaktiossa kehittyvän vedyn määrä pidetään edullisesti matalana, esimerkiksi alle 2 baarin osapaineessa,

koska sen läsnäolo saattaa tuottaa tuloksena hydrautumistuotteiden muodostumista. Vaikka vedyn osapaineen lisääminen karbonylointimenetelmässä, joka suoritetaan olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa, saattaa nostaa reaktion nopeutta, on haittapuolena se, että se myös lisää sivutuotteiden muodostumista. Tämän keksinnön etuna on se, että promoottorin, kuten ruteenin, läsnäolo mahdollistaa reaktion nopeuden säilyttämisen alemmassa vedyn osapaineessa kuin mitä muuten tarvittaisiin ilman promoottoria.

Tästä on se etu, että vähennetään sivutuotteiden muodostumista samalla säilyttäen reaktion nopeus. Täten esimerkiksi tämän keksinnön mukaiset promoottorit voivat vedyn osapaineen jatkuvassa menetelmässä etikkahappoanhydridin valmistamiseksi alentamisen osapaineesta alueella 0,6 - 1 baarin osapaineeseen korkeintaan 0,5 (sopivasti 0,05 - 0,5 baaria) samalla säilyttäen reaktion nopeus ja vähentäen sivutuotteiden muodostumista. Hiilimonoksidin suhde vetyyn on edullisesti suurempi kuin 10:1 moolisuhteena reaktorisessa. Hiilimonoksidin osapaine reaktiossa on edullisesti alueella 1 - 70 baaria, edullisesti 1 - 45 baaria, edullisemmin 1 - 35 baaria. Sopiva hiilimonoksidin osapaine etikkahappoanhydridin tuottamiseksi on noin 20 - 30 baaria ja sopiva hiilimonoksidin osapaine etikkahapon tuottamiseksi veden läsnä ollessa on alle 15 baaria.

Tämän keksinnön mukainen katalyyttijärjestelmä on havaittu erityisen hyödylliseksi tuotettaessa karboksyylihappoa, kuten etikkahappoa suhteellisen matalissa hiilimonoksidin osapaineissa, jolloin reaktion nopeutta voidaan rajoittaa nestemäiseen reaktiokoostumukseen liuenneen hiilimonoksidin määrällä. Näissä olosuhteissa on havaittu, että tämän keksinnön mukaisella katalyyttijärjestelmällä on se etu, että se tuottaa kohonneen karbonylointireaktion nopeuden sellaisiin katalyyttijärjestelmiin nähden, joissa ei ole tämän keksinnön mukaisia promoottoreita. Tämä etu mahdollistaa kohonneen reaktion nopeuden olosuhteissa,

joissa hiilimonoksidin osapaine on suhteellisen matala, esimerkiksi alle 5 baaria, johtuen esimerkiksi matalasta kokonaispaineesta karbonylointireaktorissa tai nestemäisen reaktiokoostumuksen komponenttien korkeasta höyrynpaineesta, esimerkiksi korkeasta esteripitoisuudesta nestemäisessä reaktiokoostumuksessa tai johtuen korkeasta inerttien kaasujen (esimerkiksi typen ja hiilidioksidin) pitoisuudesta karbonylointireaktorissa. Katalyyttijärjestelmällä voi olla myös se etu, että se kohottaa karbonyloitumisen nopeutta silloin kun reaktion nopeutta alentaa nestemäiseen reaktiokoostumukseen liuenneen hiilimonoksidin saata-
vuus, seurauksena aineensiirtorajoitteista, esimerkiksi johtuen huonosta sekoituksesta.

Vielä eräs tämän keksinnön mukaisen katalyyttijärjestelmän etu on se, että rutenium- tai osmiumstabilisaattori toimii stabilointiaineena rhodiumkatalyytille suhteellisen matalissa hiilimonoksidin osapaineissa esimerkiksi alle 0,25 baaria, esimerkiksi karbonylointituotteen talteenoton reaktiokoostumuksesta aikana kierrättäen katalyytti takaisin karbonylointireaktioon.

Vielä eräs tämän keksinnön mukaisen katalyyttijärjestelmän etu on parantunut karbonyloitumisnopeus pelkkään rhodiumiin nähden, mikä saavutetaan matalissa vesipitoisuuksissa karboksyylihapponen tuotannossa, esimerkiksi reaktiokoostumuksen alle 7 paino-%:n vesipitoisuudessa etikkahapon tuotannon aikana.

Karbonylointireaktion sopiva paine on alueella 1 - 100 baaria ylipainetta, edullisesti 20 - 50 baaria ylipainetta. Karbonylointireaktion sopiva lämpötila on alueella 130 - 250 °C, edullisesti alueella 170 - 200 °C.

Kopromoottoreita, jotka sisältävät ryhmän IA metallijodideja, kvaternäärisiä ammoniumjodideja ja fosfoniumjodideja, voi olla läsnä nestemäisessä reaktiokoostumuksessa. Tällaiset kopromoottorit vähentävät haihtuvien promoottoriyhdisteiden muodostumista ja siten helpottavat

tuotteen talteenottoa ja puhdistamista. Karboksyylihapon, kuten etikkahapon ollessa karbonylointireaktion tuotteena äärellisen vesipitoisuuden läsnä ollessa, kopromoottorin pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on edullisesti, moolipohjalla, alle noin 3 paino-% litiumjodidia. Silloin kun karbonylointireaktiossa tuotetaan karboksyylihappoanhydridiä, kuten etikkahappoanhydridiä, kopromoottorin pitoisuus nestemäisessä reaktiokoostumuksessa on edullisesti sen liukoisuusrajaan saakka, esimerkiksi korkeintaan 30 paino-% jodidia N,N'-dimetyyli-imidatsoliumjodina tai litiumjodidina.

Karboksyylihappoa ja/tai karbonylointianhydridiä voidaan käyttää liuottimena reaktiolle.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa panoksittain tai jatkuvana menetelmänä, edullisesti jatkuvana menetelmänä.

Karboksyylihappo-, esterijä/tai karboksyylianhydridi-karbonylointituotteet voidaan poistaa reaktorista poistamalla siitä nestemäistä reaktiokoostumusta ja erottamalla happo-, esterijä/tai anhydridituote yhdellä tai useammalla flash- tai jakotislausvaiheella muista nestemäisen reaktiokoostumuksen komponenteista, kuten rhodiumkatalyytistä, rutenium- ja/tai osmiumpromoottorista, alkyylihalogenidista, vedestä (mikäli läsnä) sekä kuluttamattomista reagensseista, jotka voidaan kierrättää reaktoriin niiden pitoisuuksien nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ylläpitämiseksi. Tällainen erotus tapahtuu yleisesti hiilimonoksidin osapaineessa, joka on alempi kuin karbonylointireaktorissa. Happo-, esterijä/tai anhydridituote voidaan myös poistaa höyrynä reaktorista.

Tätä keksintöä kuvataan nyt ainoastaan esimerkkinä viitaten seuraaviin esimerkkeihin ja kuvioihin 1 - 6, joista kuvio 1 esittää kuvaajaa hiilimonoksidin kulutuksesta reaktioajan funktiona kokeessa E ja esimerkeissä 3 ja 5; kuvio 2 esittää kuvaajaa hiilimonoksidin kulutukses-

ta reaktioajan funktiona esimerkissä 5 ja kokeessa H; kuvio 3 esittää kuvaajaa, jossa näkyy ruteniumpromoottorin tehokkuus reaktion nopeuteen lasketun vesipitoisuuden funktiona; ja kuvio 4 esittää kuvaajaa hiilimonoksidin kulutuksesta reaktioajan funktiona kokeessa K ja esimerkissä 8; kuviot 5 ja 6 esittävät kuvaajia, jotka osoittavat syöttökaasun vetykaasupitoisuuden vaikutuksen reaktion nopeuteen vedettömässä karbonyloinnissa.

Näissä esimerkeissä reaktion nopeudet on ilmoitettu moolilukumääränä tuote/reagenssi tuotettu/kulutettu yhtä litraa kylmää kaasutettua reaktorin koostumusta kohti tunnissa (moolia/l/h).

Esimerkeissä komponenttien ja erityisesti veden ja metyyliasetaatin pitoisuudet karbonylointireaktion aikana laskettiin lähtökoostumuksesta olettaen, että yksi kulunut hiilimonoksidimooli kuluttaa yhden moolin vettä. Orgaanisia komponentteja autoklaavin kaasutilassa ei otettu huomioon.

150 ml:n Hastelloy B2 (Tavaramerkki) autoklaavia, joka oli varustettu Magnedrive (Tavaramerkki) sekoittimella ja nesteiden syöttömahdollisuudella, käytettiin sarjassa panoskarbonylointikokeita. Kaasun syöttö autoklaaviin tehtiin kaasupullosta, syöttökaasua lisättiin pitäen autoklaavi vakioapaineessa ja kaasun kulutusnopeus laskettiin (tarkkuuden uskottiin olevan $\pm 1\%$) siitä nopeudesta, jolla paine laski kaasupullossa.

Kunkin kokeen lopuksi neste- ja kaasunäytteet autoklaavista analysoitiin kaasukromatografialla.

Kutakin panoskarbonylointikoetta varten autoklaaviin panostettiin rutenium- tai osmiumpromoottori ja nestemäisen reaktiokoostumuksen nestemäiset komponentit lukuun ottamatta pientä osaa etikkahappomäärästä, johon liuotettiin rhodiumkatalyytti.

Autoklaavi huuhdeltiin kahdesti typellä ja kerran hiilimonoksidilla ja sitten se lämmitettiin sekoittaen

(1 000 rpm) 185 °C:seen. Sen jälkeen kun järjestelmän oli annettu stabiloitua omaan paineeseensa noin 30 minuutin ajan, ruiskutettiin autoklaaviin rhodiumkatalyytti etikkahappoliuoksessa hiilidioksidin paineen alaisena. Seuraavaksi paine autoklaavissa pidettiin 27 baarin ylipaineessa syöttäen hiilimonoksidia tarpeen mukaan kaasupullosta nestesyöttöjärjestelmän kautta.

Alun 30 sekunnin jälkeen, jotta hiilimonoksidin sallittiin liueta reaktiokoostumukseen, mitattiin hiilimonoksidin kulutus kaasupullosta 30 sekunnin välein ja tästä laskettiin karbonylointinopeus, joka ilmoitettiin mooleina hiilimonoksidia litraa nestemäistä reaktiokoostumusta kohti tunnissa (moolia/l/h). Sen jälkeen kun hiilimonoksidin kulutus kaasupullosta oli lakannut tai reaktio oli edistynyt 40 minuutin jakson ajan, kumpi tahansa tapahtui ensiksi, autoklaavi eristettiin kaasusyötöstä. Autoklaavin sisältö jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja kaasut päästettiin varovasti autoklaavista, niistä otettiin näyte joka analysoitiin. Nestemäinen reaktiokoostumus poistettiin autoklaavista, siitä otettiin näyte, josta analysoitiin nestemäiset tuotteet ja sivutuotteet.

Luotettavan peruslinjan saamiseksi on suoritettava joukko identtisiä peruslinja-ajoja autoklaavin sopeuttamiseksi siten, että saavutettiin yhtäpitävät nopeudet. Tämä sopeuttamisjakso on usein erilainen eri autoklaavien välillä ja se saattaa riippua autoklaavin aiemmasta historiasta.

Koe A

Suoritettiin peruslinjakoe autoklaavilla, johon panostettiin metyyliasetaatia (244 mmoolia), vettä (912 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia) sekä etikkahappoa (703 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuos käsitti $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:a (0,19 mmoolia) liuotettuna etikkahappoon (83 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakioaineessa 27 baaria ylipainetta ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 8,2 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 12,1 paino-%. Tässä pisteessä metyyliasetaatireagenssi oli näennäisesti kokonaan kulunut. Havaittiin korkea konversio etikkahapoksi. Nestemäisessä reaktiokoostumuksessa havaittiin jälkiä aetaldehydisivutuotteesta kokeen päättyessä. Kondensoitumattomat kaasut, jotka päästettiin ulos kokeen lopussa, analysoitiin. Tämä analyysi ei määrittänyt vetyä mutta se käsitti typen ja hiilimonoksidin. Koostumukset on ilmoitettu mitattavien kaasujen tilavuusprosenttiosuuksina ja niiden havaittiin sisältävän 2,7 % hiilidioksidia ja metaania (jälkiä), lopun koostuessa hiilimonoksidista.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromoottoria.

Koe B

Koe A toistettiin. Reaktion nopeus mitattuna identtisellä tavalla kokeeseen A nähden, oli 8,8 moolia/l/h.

Kokeen lopuksi ulos päästetty kaasu analysoitiin kuten kokeessa A ja sen havaittiin sisältävän 3,4 % hiilidioksidia ja metaania (jälkiä).

Esimerkki 1

Koe A toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin RuI_3 :a (3,96 mmoolia) alussa ennen rhodiumkatalyyttiliuoksen lisääystä.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 8,3 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 11,9 paino-%. Tämä nopeus on koevirheiden rajoissa sama kuin nopeudet, jotka mitattiin kokeissa A ja B. Tämä esimerkki osoittaa, että tämän esimerkin korkeiden vesipitoisuuksien olosuhteissa ei ruteniumin läsnäolosta nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ole mitattavissa olevaa etua karbonylointinopeudelle. Myöhem-

mät esimerkit osoittavat, että alennettaessa vesipitoisuutta tulee hyöty reaktion nopeudelle mitattavaksi.

Koe D

5 Suoritettiin peruslinjakoe pienemmässä vesipitoisuudessa kuin niissä, joita käytettiin esimerkeissä A ja B. Autoklaaviin panostettiin metyyliasettaattia (244 mmoolia), vettä (556 mmoolia), metyylijodidia (102 mmoolia) ja etikkahappoa (809 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuos koostui $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:sta (0,20 mmoolia) liuotettuna etikkahappoon (83 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakio-
10 neessa 27 baiaar ylipainetta ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 8,06 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 6,8 paino-%. Etikkahap-
15 po oli pääasiallinen havaittu nestemäinen tuote (> 99 %). Mitattavat, kondensoitumattomat kaasut autoklaavissa huoneenlämpötilassa reaktion päättyessä analysoitiin kuten aiemminkin ja niiden havaittiin sisältävän tilavuudesta 1,3 % hiilidioksidia ja metaania (jälkiä), lopun ollessa
20 hiilimonoksidia.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromoottoria.

Esimerkki 2

25 Koe D toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin RuI_3 :a (3,95 mmoolia) alussa ennen rhodiumkatalyyttiliuoksen lisääystä.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 7,4 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 6,0 paino-%. Reaktion an-
30 nettiin edetä loppuun ja sen jälkeinen nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi paljasti etikkahapon olevan pääasiallinen tuote (> 99 %). Mitattavissa olevat kondensoitumattomat kaasut, jotka analysoitiin kuten edellä si-

sälsivät 2,7 % hiilidioksidia, 0,4 % metaania ja hiilimonoksidia (loput).

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon hyötyä nestemäisessä reaktiokoostumuksessa pitämässä yllä reaktion nopeutta ainakin
5 niin matalaan vesipitoisuuteen kuin 6,0 paino-%. Myöhemmät esimerkit kuvaavat nopeuden ylläpitoa vieläkin alemmilla vesipitoisuuksilla.

Koe E

10 Suoritettiin peruslinjakoe alemmilla vesipitoisuuksilla kuin kokeessa D käytetyt. Autoklaaviin panostettiin metyyliasetaattia (244 mmoolia), vettä (272 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia) ja etikkahappoa (894 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuos koostui $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:sta (0,20
15 mmoolia) liuotettuna etikkahappoon (83 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakiopaineessa 27 bar ylipainetta ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen ei pysynyt vakiona vaan sen havaittiin pienenevän
20 alkunopeudesta 6,9 moolia/l/h kunnes reaktio lopetettiin 40 minuutin jälkeen (katso kuvio 1, joka esittää hiilimonoksidin kulutusta reaktioajan funktiona). Etikkahappo oli pääasiallinen (> 99 %) havaittu tuote. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (loput).
25

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromoottoria.

Esimerkki 3

30 Koe E toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a (0,39 mmoolia) alussa ennen rhodiumkatalyyttiliuoksen lisäystä.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 6,8 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 2,8 paino-% (katso kuvio
35

1). Reaktion annettiin edetä loppuun ja sen jälkeinen nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi paljasti etikkahapon olevan pääasiallinen tuote ($> 99\%$), vaikka jälkiä metyylikloridista (ei kvantifioitu) havaittiin myös. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (loput).

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa, että ruteniumin läsnäolo nestemäisessä reaktiokoostumuksessa mahdollistaa reaktionopeuden pysymisen vakiona matalissa vesipitoisuuksissa.

Esimerkki 4

Esimerkki 3 toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a (1,94 mmoolia), metyyliasetaatia (244 mmoolia), vettä (270 mmoolia), metyylijodidia (102 mmoolia) ja etikkahappoa (895 mmoolia).

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 8,8 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 1,7 paino-%. Reaktion annettiin edetä loppuun ja sen jälkeinen nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi paljasti etikkahapon olevan pääasiallinen tuote ($> 99\%$), vaikka jälkiä metyylikloridista (ei kvantifioitu) havaittiin myös. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (loput).

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin pitoisuuden nestemäisessä reaktiokoostumuksessa kohottamisen hyödyn karbonylointinopeudelle mahdollistaen reaktion nopeuden pysymisen vakiona matalissa vesipitoisuuksissa.

Esimerkki 5

Esimerkki 3 toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a (3,92 mmoolia), metyyliasetaatia (244 mmoolia), vettä (267 mmoolia), metyylijodidia (102 mmoolia) ja etikkahappoa (894 mmoolia).

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 10,4 moolia/l/h:ssa kunnes oli saavutettu laskennallinen vesipitoisuus 1,6 paino-% (katso kuvat 1 ja 2). Reaktion annettiin edetä loppuun ja senjälkeinen nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi paljasti etikkahapon olevan pääasiallinen tuote (> 99 %), vaikka jälkiä metyylikloridista (ei kvantifioitu) havaittiin myös. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (lopun).

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin pitoisuuden nestemäisessä reaktiokoostumuksessa edelleen kohottamisen hyödyn karbonylointinopeudelle mahdollistaen reaktion nopeuden pysymisen vakiona matalissa vesipitoisuuksissa.

Esimerkkien 4 ja 5 sekä kokeen E tulokset on esitetty kuvaajan muodossa kuviossa 3 reaktion nopeutena laskennallisen vesipitoisuuden funktiona. Tämä osoittaa ruteniumin hyödyn säilyttämässä reaktion nopeutta vesipitoisuuden pienentyessä panosreaktion etenemisen aikana. Samanlaisia vaikutuksia voitaisiin odottaa jatkuvatoimisissa reaktoreissa.

Esimerkki 6

Koe E toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin osmiumtrikloridihydraattia (1,69 mmoolia) alussa ennen rhodiumkatalyyttiliuoksen lisäämistä.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen pysyi vakiona 7,3 moolia/l/h:ssa kunnes saavutettiin laskennallinen vesipitoisuus 2,3 paino-%. Sitten reaktion nopeus pieneni kun reaktion annettiin edetä loppuun. Pääasiallinen nestemäinen tuote oli etikkahappo (> 99 %), vaikka jälkiä metyylikloridista (ei kvantifioitu) havaittiin myös. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (1,1 %) ja hiilimonoksidia (lopun).

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa osmiumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn reaktion nopeudelle.

Koe F

5 Autoklaaviin panostettiin metyyliasetaattia (244 mmoolia), vettä (270 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia), etikkahappoa (978 mmoolia) ja $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a (3,63 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuosta ei lisätty autoklaaviin. Autoklaavia lämmitettiin 185 °C:ssa vakioapaineessa
10 27 bar ylipaineessa noin 1 tunnin ajan, mutta hiilimonoksidin kulutusta kaasupullostasta ei havaittu.

Metyyliasetaatin määrän nestemäisessä reaktiokoostumuksessa kokeen lopussa mitattiin olevan 226 mmoolia (tässä voi olla jonkin verran kalibrointivirhettä näin
15 korkealla tasolla). Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (1,1 %) ja hiilimonoksidia (lopun).

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska rhodiumkatalyyttiä ei ollut läsnä nestemäisessä
20 reaktiokoostumuksessa. Tämä esimerkki osoittaa, että rutenium ei yksinään toimi katalyyttinä metyyliasetaatin karbonyloinnissa.

Koe G

Koe F toistettiin paitsi että ruteniumtrikloridit-
25 rihydraatin sijasta reaktoriin panostettiin osmiumtrikloridihydraattia (1,69 mmoolia). Metyyliasetaatin määräksi nestemäisessä reaktiokoostumuksessa kokeen lopuksi mitattiin 233 mmoolia (tässä on jonkin verran kalibrontivirhettä näin korkealla tasolla). Kondensoitumattomat kaasut,
30 jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (lopun). Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rhodiumkatalyyttiä. Tämä koe
35 osoittaa, että osmium ei yksinään toiminut katalyyttinä metyyliasetaatin karbonyloinnissa.

Koe H

Autoklaaviin panostettiin metyyliasetaattia (244 mmoolia), vettä (271 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia), etikkahappoa (894 mmoolia) ja litiumjodidia (3,81 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuos sisälsi $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2\text{:A}$ (0,20 mmoolia) liuotettuna etikkahappoon (83 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakioaineessa 27 baaria ylipainetta ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeus perustuen hiilimonoksidin kulutukseen ei pysynyt vakiona vaan sen havaittiin pienenevän lähtönopeudesta 6,8 moolia/l/h, kunnes reaktio lopetettiin 40 minuutin kuluttua (katso kuvio 2). Pääasiallinen (> 99 %) havaittu nestemäinen tuote oli etikkahappo. Kondensoitumattomat kaasut, jotka mitattiin kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (jälkiä) ja hiilimonoksidia (loput).

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromoottoria. Tämä koe osoittaa, että litiumjodidin lisääminen nestemäiseen reaktioseokseen ei mahdollista reaktion nopeuden pysymistä vakiona matalissa vesipitoisuuksissa.

Esimerkkejä matalassa hiilimonoksidin osapaineessa

Suoritettiin sarja panoskarbonyloitikokeita käyttäen edellä kuvattua menettelytapaa paitsi että autoklaavi huuhdeltiin kahdesti tyypellä ja sen jälkeen se lämmitettiin sekoittaen (1 000 rpm) 185 °C:seen. Saavutettaessa lämpötila 185 °C lisättiin autoklaaviin tyypeä sellaisen halutun paineen saavuttamiseksi, joka oli alempi kuin lopullinen reaktiopaine. Sitten kaasun syöttölinjat autoklaaviin tuuletettiin ja huuhdeltiin hiilimonoksidilla. Sen jälkeen paine autoklaavissa pidettiin asetetussa paineessa alueella 27 - 28 baaria ylipainetta syöttäen hiilimonoksidia tarvittaessa kaasupullosta nesteensyöttöjärjestelmän läpi. Sitten kokeessa käytetty hiilimonoksidin osapaine yksinkertaisesti laskettiin vähentämällä typen syöt-

töpainne 185 °C autoklaaviin lopullisesta reaktiopaineesta. Kaasun kulutuksen mittausta tapahtui kuten edellä kuvattiin.

Koe I

Suoritettiin peruslinjakoe panostaen autoklaaviin metyyliasettaattia (244 mmoolia), vettä (911 mmoolia), metyylijodidia (102 mmoolia) ja etikkahappoa (706 mmoolia). Rhodiumkatalyyttiliuos koostui $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$:sta (0,19 mmoolia) liuotettuna etikkahappoon (83 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakioaineessa 27,5 baaria ylipainetta hiilimonoksidin osapaineen ollessa 6,3 baaria, ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeudeksi perustuen hiilimonoksidin kulutukseen laskettiin 5 minuutin kuluttua 6,4 moolia/l/h. Havaittiin korkea konversio etikkahapoksi. Nestemäisessä reaktiotuotteessa havaittiin jälkiä asetaldehydisivutuotteesta kokeen lopussa. Kondensoitumattomat kaasut mitattuna kuten edellä sisälsivät hiilidioksidia (3,7 %), metaania (2,1 %) ja hiilimonoksidia (lopun).

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromootoria.

Esimerkki 7

Koe I toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin RuCl_3 :a (3,96 mmoolia) alussa ennen rhodiumkatalyyttiliuoksen lisäämistä. Reaktion paine pidettiin 27,3 baarin ylipaineessa, hiilimonoksidin osapaineen ollessa 5,9 baaria.

Reaktion nopeudeksi perustuen hiilimonoksidin kulutukseen laskettiin 5 minuutin kuluttua 5,0 moolia/l/h. Havaittiin korkea konversio etikkahapoksi. Nestemäisessä reaktiotuotteessa havaittiin jälkiä asetaldehydisivutuotteesta kokeen lopussa. Kondensoitumattomat kaasut mitattuna kuten edellä sisälsivät hiilidioksidia (6,4 %), metaania (6,9 %) ja hiilimonoksidia (lopun). Eroa tässä kokeessa mitatun nopeuden ja kokeessa I mitatun nopeuden

välillä ei pidetä merkittävänä kun otetaan huomioon myös pienet erot hiilimonoksidin osapaineissa.

Tämä esimerkki osoittaa, että kun ruteniumia oli läsnä tämän esimerkin nestemäisessä reaktiokoostumuksessa suhteellisen korkeassa hiilimonoksidin osapaineessa ja suhteellisen suuressa vesipitoisuudessa, ei reaktion nopeudessa ole mitattavissa olevaa etua. Seuraavat esimerkit osoittavat, että alemmissa hiilimonoksidin osapaineissa saavutetaan etu reaktion nopeudessa.

10 Koe K

Koe I toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin metyyliasetaattia (244 mmoolia), vettä (911 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia) ja etikkahappoa (704 mmoolia), ja reaktio suoritettiin 185 °C:ssa; käytettiin kokonaispainetta 27,4 baaria ylipainetta ja hiilimonoksidin osapainetta 4,8 baaria (käytettiin 0,20 moolia katalyyttiä).

Reaktion nopeudeksi perustuen hiilimonoksidin kulu-
tukseen laskettiin 5 minuutin jälkeen 3,6 moolia/l/h (kat-
so kuvio 4). Reaktio loppui kun ainoastaan 104 mmoolia
hiilimonoksidia oli syötetty kaasupullosta. Tämä vastasi
43 %:n metyyliasetaattireagenssista karbonyloitumista.
Pääasiallinen (> 99 %) tuote, joka havaittiin nestemäi-
sessä reaktiotuotteessa kokeen lopussa oli etikkahappo.
Kondensoitumattomat kaasut mitattuna kuten edellä, sisäl-
sivät hiilidioksidia (4,3 %), metaania (9,5 %) ja hiilimo-
noksidia (lopun). Toisin kuin kokeessa I ja esimerkissä 7
havaittiin autoklaavia avattaessa todisteita liiallisesta
katalyytin saostumisesta. Tämä katalyytin saostuminen joh-
tui hiilimonoksidin matalasta osapaineesta kokeen aikana.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromootoria.

Esimerkki 8

Koe K toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:a (3,93 mmoolia), metyyliasettaattia (244 mmoolia), vettä (906 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia) ja etikkahappoa (703 mmoolia). Reaktio suoritettiin vakiopaineessa 27,6 baaria ylipainetta hiilimonoksidin osapaineen ollessa 4,7 baaria ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeudeksi perustuen hiilimonoksidin kulutukseen laskettiin 5 minuutin kuluttua 6,4 moolia/l/h (katso kuvio 4). Reaktio jatkui kunnes kaikki metyyliasettaattireagenssi oli kulunut. Pääasiallinen (> 99 %) tuote, joka havaittiin nestemäisessä reaktiokoostumuksessa kokeen lopussa oli etikkahappo. Kondensoitumattomat kaasut, mitattuna kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia (3,7 %), metaania (2,1 %) ja hiilimonoksidia (lopun). Avattaessa autoklaavia ei havaittu jälkiä katalyytin saostumisesta.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn reaktion nopeudelle hiilimonoksidin matalissa osapaineissa. Tämä esimerkki osoittaa myös, että rutenium stabiloi rhodiumkatalyyttiä hiilimonoksidin matalissa osapaineissa jollaisia saattaa esiintyä tuotteen ja katalyytin erotusvaiheessa tuotteen talteenoton reaktiokoostumuksesta aikana mikä tapahtuu karbonyloitireaktiota alemmassa hiilimonoksidin osapaineessa.

Esimerkki 9

Esimerkki 8 toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin RuCl_3 :a (3,96 mmoolia), metyyliasettaattia (244 mmoolia), vettä (914 mmoolia), metyylijodidia (101 mmoolia) ja etikkahappoa (703 mmoolia) alussa ennen kuin rhodiumkatalyyttiliuos lisättiin. Reaktio suoritettiin vakiopaineessa 27,5 baaria ylipainetta, hiilimonoksidin osapaineessa 4,6 baaria ja lämpötilassa 185 °C.

Reaktion nopeudeksi perustuen hiilimonoksidin kulu-
tusnopeuteen laskettiin 5 minuutin kuluttua 5,4 moolia/l/h. Reaktion annettiin jatkua loppuun saakka. Seurannut nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti
5 etikkahappoa ($> 99 \%$) ja asetaldehydiä (jälkiä). Kondensoitumattomat kaasut, mitattuna kuten edellä, sisälsivät hiilidioksidia ($5,3 \%$), metaania ($3,1 \%$) ja hiilimonoksidia (lopun). Avattaessa autoklaavia ei havaittu jälkiä katalyytin saostumisesta.

10 Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen koska se osoittaa että ruteniumin lisääminen nestemäiseen reaktiokoostumukseen matalissa hiilimonoksidin osapaineissa sekä stabiloi rhodiumkatalyyttiä että edistää reaktion nopeut-
ta.

15 **Reaktiot olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa**

Koe L

Seuraavissa kokeissa ja esimerkeissä käytettiin samanlaista Hastelloy (Tavaramerkki) B2 -autoklaavia kuin
20 edellisissä kokeissa ja esimerkeissä käytetty mutta sen tilavuus oli 300 ml. Käytetty menettelytapa oli myös samanlainen.

Panosautoklaavi huuhdeltiin hiilimonoksidilla ja sen jälkeen siihen panostettiin etikkahappoa (30 g, 0,50 moolia), etikkahappoanhydridiä (15 g, 0,147 moolia), N-metyyli-imidatsolia (10,56 g, 0,129 moolia), metyyliasetaat-
25 tia (45 g, 0,61 moolia) ja metyylijodidia (38,55 g, 0,27 moolia). Autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25,4 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa. Autoklaavin sisältö lämmitettiin sekoittaen (1 500 rpm) 185°C :seen. Kun lämpötila oli tasoittunut, kohotettiin kokonaispaine autoklaavissa 36 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Sitten lisättiin rhodiumkatalyyttiä $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2093 g, 0,54 mmoolia) liuotettuna 10 g:aan etikkahappoa
30 käyttäen hiilimonoksidin ylipainetta, jolloin reaktiopai-
35

neeksi saatiin 39,8 baaria ylipainetta. Reaktio suoritettiin vakiopaineessa (39,8 baaria ylipainetta) syöttäen tarpeen mukaan hiilimonoksidia kaasupullosta autoklaavin paineen ylläpitämiseksi, kunnes kaasun kulutusta ei enää
 5 havaittu. Paine kaasupullossa mitattiin 12 sekunnin välein ja tuloksiin sovitettiin kolmannen asteen polynomikäyrä josta laskettiin karbonyloitumisnopeus (moolia/l/h).

Metyyliasetaatin pitoisuus reaktorissa laskettiin hiilimonoksidin kulutuksesta reaktion edetessä. Kun metyyliasetaatin pitoisuuden laskettiin olevan 26 paino-%, laskettiin reaktion nopeudeksi 3,5 moolia/l/h; lasketussa 16
 10 paino-%:n metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeus oli 2,80 moolia/l/h. Metaanisivutuotetta oli 0,29 mmoolia ja hiilidioksidisivutuotetta oli 6,93 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuuden olevan 1 091 ppm.
 15

Hiilimonoksidin puhtaus oli > 99,9 %, epäpuhtauden ollessa pääasiassa typpeä. Jälkiä vedystä analysointirajojen alapuolella on saattanut olla läsnä.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska rutenium- tai osmiumpromoottoria ei ollut läsnä nestemäisessä reaktiokoostumuksessa.
 20

Koe M

Koe L toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$:a (0,2831 g, 0,55 mmoolia) ja etikkahappoa (1,0 g, 0,17 moolia) alussa ennen autoklaavin huuhtelemista hiilimonoksidilla. Sitten autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (39 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), N-metyyli-imidatsolia (10,61 g), metyyliasetaatia (45,1 g) ja metyylijodidia (38,52 g). Autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25,0 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa. Autoklaavin sisältö lämmitettiin sekoittaen (1 500 rpm) 185 °C:seen. Kun lämpötila oli tasoitunut, kohotettiin kokonaispaine autoklaavissa 39,8
 30 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Reaktio
 35

suoritettiin vakioapaineessa (39,8 baarin ylipaine) 1,5 tunnin ajan. Tänä aikana ei esiintynyt näennäisesti lainkaan hiilimonoksidin kulutusta, havaittu maksiminopeus oli 0,02 moolia/l/h.

- 5 Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rhodiumkatalyyttiä.

Esimerkki 10

- 10 Koe L toistettiin paitsi että $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]:a$ (0,2837 g, 0,55 moolia) panostettiin autoklaaviin syöttösuppilon kautta sen jälkeen kun autoklaavi oli huuhdeltu hiilimonoksidilla ja huuhdeltiin sisään autoklaaviin nestemäisten reaktiokomponenttien, etikkahapon (30 g), etikkahappoanhydridin (15 g), N-metyyli-imidatsolin (10,59 g),
15 metyyliasetaatin (45,1 g) ja metyylijodidin (38,71 g), mukana. Autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ja sitten se lämmitettiin sekoittaen (1 500 rpm) 185 °C:n reaktiolämpötilaan. Kun reaktiolämpötila oli stabiloitunut, kokonaispaine autoklaavissa nostettiin 35,6 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Sitten lisättiin katalyytti $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2100 g, 0,54 mmoolia) liuotettuna 10 g:aan etikkahappoa käyttäen hiilimonoksidin ylipainetta. Reaktiopaine rhodiumkatalyyttiliuoksen lisäyksen jälkeen pi-
20 dettiin 39,0 baarin ylipaineessa. Reaktiota jatkettiin kunnes kaasun kulutusta ei enää havaittu.

- 30 Kun metyyliasetaatin pitoisuudeksi laskettiin 26 paino-%, reaktion nopeuden laskettiin olevan 4,91 moolia/l/h; 16 paino-%:n metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 3,40 moolia/l/h. Nestemäisen reaktiokoostumuksen näytteen analysointi nestekaasukromatografisesti osoitti, että reaktion aikana oli muodostunut 940 ppm painosta etyleenidiasetaattisivutuotetta. Autoklaavista päästettyjen kaasujen analysointi kaasukromatografilla osoit-

ti, että reaktion aikana oli muodostunut 0,58 mmoolia metaania ja 4,06 moolia hiilidioksidia.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn metyyliasetaatin karbonyloitumisnopeudelle olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa etikkahappoanhydridin tuottamiseksi.

Koe N

Koe L toistettiin paitsi että autoklaavi huuhdeltiin vedyllä ennen kuin siihen panostettiin etikkahappoa (32,1 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), N-metyyliimidatolia (10,57 g), metyyliasetaattia (45 g) ja metyylijodidia (38,63 g). Sitten reaktori paineistettiin vedyllä ympäristön paineeseen 2,0 baaria ylipainetta, ja sen jälkeen hiilimonoksidilla kokonaispaineeseen 27 baaria ylipainetta ja lämmitettiin reaktiolämpötilaan 185 °C. Sitten lisättiin katalyytti $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2100 g, 0,54 mmoolia) liuotettuna 10 g:aan etikkahappoa käyttäen hiilimonoksidin ylipainetta. Sen jälkeen reaktio eteni kuten esimerkissä L mutta 39,6 baarin ylipaineessa.

Kun metyyliasetaatin pitoisuudeksi laskettiin 26 paino-%, reaktion nopeuden laskettiin olevan 7,62 moolia/l/h; 16 paino-%:n metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 5,35 moolia/l/h. Nestemäisen reaktiokoostumuksen näytteen analysointi nestekaasukromatografisesti osoitti, että reaktion aikana oli muodostunut 4 572 ppm painosta etyleenidiasetaattisivutuotetta. Autoklaavista päästettyjen kaasujen analysointi kaasukromatografilla osoitti, että reaktion aikana oli muodostunut 11,18 mmoolia metaania ja 2,35 hiilidioksidia.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromootoria.

Koe P

Koe L toistettiin paitsi että reaktion kokonaispaine rhodiumkatalyyttiliuoksen ruiskutuksen jälkeen pidettiin 55 baarin ylipaineessa.

5 Metyyliasetaatipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 4,47 moolia/l/h; 16 paino-%:n metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeus oli 2,93 moolia/l/h. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että läsnä oli 1 032 ppm etylideenidiasetaattisivutuotetta.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki, koska nestemäisessä reaktiokoostumuksessa ei ollut läsnä rutenium- tai osmiumpromoottoria.

Esimerkki 11

15 Esimerkki 10 toistettiin paitsi että reaktion kokonaispaine pidettiin 55 baarin ylipaineessa.

Metyyliasetaatipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 6,2 moolia/l/h; 16 paino-%:n metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeus oli 20 4,28 moolia/l/h. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että läsnä oli 665 ppm etylideenidiasetaattisivutuotetta.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja verrattaessa kokeeseen P se osoittaa ruteniumin läsnäolon 25 nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn karbonyloitinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa korkeammassa kokonaisreaktiopaineessa.

Esimerkki 12

30 Esimerkki 10 toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$:a (2,83 g, 5,53 mmoolia) ja etikkahappoa (2,09 g) ennen huuhtelemista hiilimonoksidilla. Sitten autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (23,6 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), N-metyyli-imidatsolia (10,59 g), metyyliasetattia (45 g) ja metyylijodidia 35 (41,34 g). Autoklaavi paineistettiin 25 baarin ylipaineeseen.

seen ympäristön lämpötilassa sekoittaen (1 500 rpm) ja sitten se lämmitettiin reaktiolämpötilaan 185 °C. Kun lämpötila oli tasoittunut reaktiolämpötilaan, kohotettiin kokonaispaine autoklaavissa 35,9 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Reaktion paine rhodiumkatalyyttiliuoksen ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2095 g 10 g:ssa etikkahappoa)) ruiskutuksen jälkeen pidettiin 39,2 baarin ylipaineessa.

Lasketun metyyliasetaatipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 6,23 moolia/l/h; 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeus oli 4,12 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 3,49 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 0,58 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuetteen pitoisuus oli 810 ppm.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn karbonylointinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Esimerkki 13

Esimerkki 10 toistettiin paitsi että vetyä käytettiin autoklaavin huuhtelemiseen sen jälkeen kun siihen oli panostettu $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ (0,2833 g) ja etikkahappo (1 g, 0,017 moolia). Sitten autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (30 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), N-metyyli-imidatsolia (10,60 g), metyyliasetaatia (45,2 g) ja metyylijodidia (38,39 g). Vetyä käytettiin autoklaaviin paineistamiseen 2,0 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa, ja sitten autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla kokonaispaineeseen 25,1 baaria ylipainetta. Autoklaavi lämmitettiin 185 °C:seen sekoittaen (1 500 rpm). Kun lämpötila oli tasoittunut, kokonaispaine kohotettiin 35,3 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Katalyytti ruiskutettiin ja reaktion paine, rhodiumkatalyyttiliuoksen

ruiskutuksen ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2105 g 10 g:ssa etikkahappoa) jälkeen pidettiin 39,6 baarin ylipaineessa.

Lasketun metyyliasetaattipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 8,64 moolia/l/h; 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 5,76 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 4,09 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 11,11 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuetteen pitoisuus oli 7 739 ppm.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn karbonylointinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa ja hiilimonoksidin ja vedyn läsnä ollessa moolisuhteessa hiilimonoksidi:vety, joka on suurempi kuin 10:1.

Esimerkki 14

Esimerkki 10 toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$:a (0,2306 g) ja etikkahappoa (1,04 g) ennen huuhtelemista hiilimonoksidilla. Sitten autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (29 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), 1 N-metyyli-imidatsolia (10,59 g), metyyliasetaattia (45 g) ja metyylijodidia (38,59 g). Sitten reaktori paineistettiin hiilimonoksidilla 25,3 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ja lämmitettiin reaktiolämpötilaan 185 °C sekoittaen (1 500 rpm). Kun lämpötila oli tasoittunut reaktiolämpötilaan, kohotettiin kokonaispaine autoklaavissa 35,8 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Reaktion paine rhodiumkatalyyttiliuoksen ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2098 g 10 g:ssa etikkahappoa)) ruiskutuksen jälkeen pidettiin 39,6 baarin ylipaineessa.

Lasketun metyyliasetaattipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 5,47 moolia/l/h; 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 3,70 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuo-

tetta oli 3,47 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,16 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 331 ppm.

- 5 Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa ruteniumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn karbonylointinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Esimerkki 15

- 10 Esimerkki 10 toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$:a (0,2973 g, 0,33 mmoolia) ja etikkahappoa (1,08 g, 0,017 mol) ennen huuhtelemista hiilimonoksidilla. Sitten autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (29 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), 1 N-metyyli-imidatsolia (10,54 g), metyyliasetaattia (45 g) ja metyylijodidia (38,59 g). Sitten reaktori paineistettiin hiilimonoksidilla 25,1 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ja lämmitettiin reaktiolämpötilaan 185 °C sekoittaen (1 500 rpm). Kun lämpötila oli tasoittunut, kohotettiin
- 15 kokonaispaine autoklaavissa 35,7 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Reaktion paine rhodiumkatalyyttiliuoksen ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2100 g 10 g:ssa etikkahappoa) ruiskutuksen jälkeen pidettiin 39,5 baarin ylipaineessa.
- 20 Lasketun metyyliasetaattipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 6,86 moolia/l/h; 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 4,27 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 3,41 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,57 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 010 ppm.
- 30

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa osmiumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostu-

muksessa hyödyn karbonylointinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Esimerkki 16

Esimerkki 10 toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]_a$ (1,6267 g) ja etikkahappoa (1,03 g) ennen huuhtelemista hiilimonoksidilla. Autoklaaviin panostettiin etikkahappoa (26,2 g), etikkahappoanhydridiä (15 g), 1 N-metyyli-imidatsolia (10,58 g), metyyliasetaatia (45,1 g) ja metyylijodidia (39,86 g). Sitten autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25,9 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ja lämmitettiin reaktiolämpötilaan 185 °C sekoittaen (1 500 ppm). Kun lämpötila oli tasoittunut, kohotettiin kokonaispaine autoklaavissa 36,7 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Reaktion paine rhodiumkatalyyttiliuoksen ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2108 g 10 g:ssa etikkahappoa) ruiskutuksen jälkeen pidettiin 40,7 baarin ylipaineessa.

Lasketun metyyliasetaatipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 7,29 moolia/l/h; 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeus oli 4,02 moolia/l/h. Nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi glc:llä reaktion lopussa osoitti, että läsnä oli 1 370 ppm etylideenidiasetaattisivutuetta. Autoklaavista päästettyjen kaasujen analysointi kaasukromatografilla osoitti, että reaktiossa oli muodostunut 2,93 moolia sekä hiilidioksidia että metaania.

Tämä esimerkki on tämän keksinnön mukainen ja se osoittaa osmiumin läsnäolon nestemäisessä reaktiokoostumuksessa hyödyn karbonylointinopeuksiin olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa. Tämä esimerkki osoittaa myös että osmiumpromoottorin käyttäminen tekee mahdolliseksi reaktion nopeuden joka on verrattavissa kokeeseen N, mutta käyttämättä vetyä ja sen vuoksi muodostaen pienemmät määrät etyleenidiasetaatti- ja metaanisivut tuotteita.

Esimerkki 17

Esimerkki 10 toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:a (0,29 g, 1,1 mmoolia) ja etikkahappoa (1 g) ennen huuhtelemista hiilimonoksidilla, ja sen jälkeen siihen panostettiin seuraavat komponentit:

5	etikkahappo	29,0 g
	etikkahappoanhydridi	15 g
	1-N-metyyli-imidatsoli	10,62 g
	metyyliasetaatti	45,38 g
10	metyylijodidi	38,42

Sitten autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25,4 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ja lämmitettiin 185 °C:seen sekoittaen (1 500 rpm). Kun lämpötila oli tasoittunut, kokonaispaine kohotettiin 36 baarin ylipaineeseen hiilimonoksidilla ennen kuin katalyytti $[(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2106 g 10 g:ssa etikkahappoa) ruiskutettiin hiilimonoksidin ylipaineella. Reaktiota jatkettiin vakioaineessa 39,9 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidia ei enää kulunut.

20 Lasketun metyyliasetaattipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 2,39 moolia/l/h ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 1,81 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 2,89 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,0 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 606 ppm.

Esimerkki 18

30 Esimerkki 17 toistettiin käyttäen samanlaisia määriä reagensseja:

	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 g:ssa etikkahappoa)	0,2850 g
	etikkahappo (pääannos)	29 g
	etikkahappoanhydridi	15 g
	1-N-metyyli-imidatsoli	10,62 g
35	metyyliasetaatti	45,1 g

metyylijodidi 38,52 g
 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (10 g:ssa etikkahappoa) 0,2104 g

Tässä esimerkissä autoklaavi kuitenkin huuhdeltiin vedyllä sen jälkeen kun siihen oli panostettu $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ja se oli aluksi paineistettu vedyllä 2,2 baarin ylipaineeseen ympäristön paineessa ja sen jälkeen 25 baarin ylipaineeseen hiilimonoksidilla ennen lämmittämistä.

Reaktio suoritettiin kokonaispaineessa 39,0 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidin kulumista ei enää havaittu.

Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 25 paino-% reaktion nopeus oli 8,51 moolia/l/h ja 16 %:ssa metyyliasetaattia nopeus oli 5,83 moolia/l/h. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti etylideenidiase-taattisivutuotteen pitoisuuden olevan 6 407 ppm.

Tämä esimerkki esittelee vedyn käyttöä yhdessä $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:n kanssa.

Esimerkki 19

Esimerkki 18 toistettiin käyttäen $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$:a (0,3263 g, 0,36 mmoolia) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:n tilalla ja seuraavia reagens-simääriä ja olosuhteita.

	etikkahappoa $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$:n kanssa	1,11 g
	etikkahappo (pääannos)	29 g
	etikkahappoanhydridi	15,21 g
25	1-N-metyyli-imidatsoli	10,65 g
	metyyliasetaatti	45 g
	metyylijodidi	38,56 g
	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (10 g:ssa etikkahappoa)	0,21 g
	Paine alussa (vety)	- 2,1 baaria
30	Lisäpaineistus ympäristön lämpötilas-sa hiilimonoksidilla (kok. paine)	- 25,3 baaria
	Paine ennen rhodiumkatalyytin lisäystä	- 35,9 baaria
	Reaktion vakioaine	- 40,3 baaria

5 Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 8,30 moolia/l/h ja 16 %:ssa metyyliasetaatia nopeus oli 5,54 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 2,33 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 6,40 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuuden olevan 10 992 ppm.

Koe R

10 Esimerkki 18 toistettiin ilman ruteniumyhdistettä tai imidatsoli-kopromoottoria. Autoklaavi huuhdeltiin vedyllä ennen kuin siihen panostettiin:

	etikkahappoa	59 g
	etikkahappoanhydridiä	15 g
	metyyliasetaatia	44,98 g
15	metyylijodidia	20,45 g

Autoklaavi paineistettiin vedyllä 2,0 baarin yli-
paineeseen ympäristön lämpötilassa ja sen jälkeen kokonaispaineeseen 40 baaria ylipainetta hiilimonoksidilla ennen lämmittämistä 185 °C:seen sekoittaen (185 °C). Lämpötilan tasoituttua ruiskutettiin katalyytti ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2119 g 10 g:ssa etikkahappoa) ja reaktio eteni vakio-
20 paineessa 54 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidin kulumista ei enää havaittu.

25 Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 2,70 moolia/l/h ja 16 %:ssa metyyliasetaatia nopeus oli 1,34 moolia/l/h.

Esimerkki 20

30 Koe R toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$:a 0,285 g, 0,55 mmoolia ennen sen huuhtelemista vedyllä.

Muiden komponenttien vaihtamisen jälkeen alkupaineistus vedyllä tehtiin 1 baarin ylipaineeseen ja hiilimonoksidilla kokonaispaineeseen 43 baaria ylipainetta ympäristön lämpötilassa.

Katalyytti ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,213 g 10 g:ssa etikkahappoa) lisättiin ja reaktio eteni vakioaineessa 55 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidia ei enää kulunut.

5 Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 3,37 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa se oli 1,98 moolia/l/h. Tämä esimerkki osoittaa ruteniumin hyödyn kokeeseen R nähden.

Koe S

10 Tässä kokeessa käytettiin alkalimetallijodidia, litiumjodidia, karbonyloinnin kopromoottorina.

Koe L toistettiin paitsi että aluksi autoklaavin pohjalle sijoitettiin LiI:a (17,14 g, 0,128 moolia) typpikaasukehässä ja lisättiin etikkahappoa (20,01 g, 0,33 moolia) samalla säilyttäen typpisuojaus. Sitten autoklaavi 15 koottiin uudelleen ja huuhdeltiin typellä ja sen jälkeen hiilimonoksidilla ennen kuin lisättiin seuraavat reagenssit:

	etikkahappoa	21,34 g
	etikkahappoanhydridiä	15,06 g
20	metyyliasetaatia	45,1 g
	metyylijodidia	20,43 g

Sitten autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla 25,9 baarin ylipaineeseen ympäristön lämpötilassa ennen kuin se lämmitettiin 185 °C:seen sekoittaen (1 500 ppm). 25 Kun oli saavutettu tasainen lämpötila, kokonaispaine kohotettiin 36,3 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia kaasupullosta ja sen jälkeen katalyytti ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0,2104 g 10 g:ssa etikkahappoa) lisättiin käyttäen hiilimonoksidin ylipainetta. Reaktio eteni vakioaineessa 40,0 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidia ei enää kulunut. 30

Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 8,81 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 5,66 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 1,72 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 35

0,57 mmoolia. Nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi lopussa osoitti 554 ppm etylideenidiasetaattia.

Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki koska rutenium- tai osmiumpromoottoria ei käytetty.

5 Esimerkki 21

Koe S toistettiin paitsi että alussa lisättiin $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a (0,2303 g, 0,36 mmoolia) litiumjodidin (17,10 g) ja etikkahapon (21 g) kanssa. Käytettiin samanlaisia reagenssimääriä ja olosuhteita:

10	etikkahappo	20 g
	etikkahappoanhydridi	15,04 g
	metyyliasetaatti	45,33 g
	metyylijodidi	20,35 g
	[Rh(CO) ₂ Cl ₂] 10 g:ssa	
15	etikkahappoa	0,2094 g
	lähtöpaine hiilimonoksidilla	- 25,9 baaria
	seuraava paineistus	
	hiilimonoksidilla	- 35,9 baaria
	vakiopaine reaktion aikana	- 40,0 baaria
20	Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 10,06 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 5,27 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 2,30 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 2,30 mmoolia. Nestemäisen reaktiokoostumuksen analysointi lopussa osoitti 423 ppm etylideenidiasetaattia.	
25	Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa ruteniumin hyödyn litiumjodidikopromoottorin kanssa etikkahappoanhydridin tuotannossa.	

Esimerkki 22

30	Koe S toistettiin paitsi että alussa lisättiin $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$:a (0,3264 g, 0,36 mmoolia) litiumjodidin (17,17 g, 0,128 moolia) ja etikkahapon (20 g) kanssa. Käytettiin samanlaisia reagenssimääriä ja olosuhteita:	
	etikkahappo	20 g
35	etikkahappoanhydridi	15,03 g

	metyyliasetaatti	45,13 g
	metyylijodidi	20,32 g
	[Rh(CO) ₂ Cl ₂] 10 g:ssa	
	etikkahappoa	0,2098 g
5	lähtöpaine hiilimonoksidilla	- 26,0 baaria
	seuraava paineistus	
	hiilimonoksidilla	- 36,2 baaria
	vakiopaine reaktion aikana	- 40,7 baaria
	Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26	
10	paino-% reaktion nopeus oli 10,70 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 6,10 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 2,31 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 1,73 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi lopussa osoitti etylideenidiasetaatin pitoisuuden olevan	
15	757 ppm.	

Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa osmiumin hyödyn litiumjodidikopromoottorin kanssa etikkahappoanhydridin tuotannossa.

Koe T

- 20 Koe S toistettiin paitsi että vetyä käytettiin huuhtelemaan autoklaavi typpihuuhtelun jälkeen ja panostetut reagenssit olivat:

	LiI)	17,18 g
	etikkahapon kanssa)	21 g
25	lisää etikkahappoa	20,0 g
	etikkahappoanhydridi	15,02 g
	metyyliasetaatti	45 g
	metyylijodidi	20,29 g

- 30 Autoklaavi paineistettiin vedyllä 2,2 baarin ylipaineeseen ja sitten hiilimonoksidilla kokonaispaineeseen 25,9 baaria ylipainetta ympäristön lämpötilassa ennen lämmittämistä 185 °C:seen sekoittaen (1 500 ppm). Kun staabiili lämpötila oli saavutettu, paine kohotettiin 35,7 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia. Sitten
- 35 ruiskutettiin katalyytti ([Rh(CO)₂Cl]₂, 0,2104 g 10 g:ssa

etikkahappoa) ja reaktio eteni vakiokokonaispaineessa 40,6 baaria ylipainetta kunnes hiilimonoksidia ei enää kulunut.

5 Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 10,43 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 7,01 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 2,42 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 14,54 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi lopussa osoitti etylideenidiasetaatin pitoisuuden olevan 4 601 ppm.

10 Esimerkki 23

Koe T toistettiin käyttäen seuraavia reagenssimääriä ja olosuhteita:

alkupanos

	$[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$	0,2823 g (0,55 mol)
15	LiI	17,25 g
	etikkahappo (alkupanos)	20 g

pääpanos

	etikkahappo	20 g
	etikkahappoanhydridi	15,03 g
20	metyyliasetaat	45,45 g
	metyylijodidi	20,19 g

katalyytti

$[(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa 0,2107 g

paineet

25	alkupaineistus vedyllä	2,2 baaria
	seuraava paineistus hiilimonoksidilla kokonaispaineeseen	25,0 baaria
	paine kohosi 185 °C:ssa arvoon	35,0 baaria
	reaktion vakioaine	39,7 baaria

30 Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 11,67 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 7,87 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 1,72 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 13,79 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi lopus-

sa osoitti etylideenidiasetaatin pitoisuuden olevan 5 644 ppm.

Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa hyödyn käytettäessä ruteniumia litiumjodidikopro-
 5 moottorin kanssa ja hiilimonoksidin ja vedyn läsnä ollessa hiilimonoksidi:vetysuhteessa joka on suurempi kuin 10:1, etikkahappoanhydridin tuottamiseksi.

Koe U

Kokeen S toistot tuottivat jatkuvasti tuloksena
 10 merkittävästi alemmat karbonylointinopeudet kuin edellä esitettiin. Kokeessa S saavutettu korkeampi nopeus saattaa johtua edellisestä kokeesta peräisin olevasta osmium-epäpuhtaudesta. Yritettäessä toistaa koetta esiintyi ongelmia autoklaaviin ennen reaktiota panostetun LiI:n hapettumis-
 15 sessa ilman vaikutuksesta. Tästä syystä käytettiin seuraavaa vaihtoehtoista menettelytapaa:

Koe L toistettiin paitsi että autoklaavin pohjalle sijoitettiin litiumasetatidiyhdydraattia (13,10 g, 0,128 moolia) typpikaasun alaisena ja lisättiin etikkahappoa
 20 (1,81 g, 0,03 moolia) samalla säilyttäen typpisuojaus. Sitten autoklaavi koottiin, sijoitettiin paikoilleen ja huuhdeltiin typellä. Sitten autoklaavi huuhdeltiin hiilimonoksidilla ja panostettiin etikkahapolla (9,55 g, 0,16 moolia), etikkahappoanhydridillä (41,33 g, 0,40 moolia),
 25 metyyliasetaatilla (35,66 g, 0,48 moolia) ja metyylijodidilla (39,04 g, 0,275 moolia). Sitten autoklaavi paineistettiin hiilimonoksidilla ympäristön paineiseen 25,4 baaria ylipainetta. Reaktorin sisältöä sekoitettiin (1 500 rpm) ja se lämmitettiin 185 °C:seen. Kun lämpötila oli
 30 stabiloitunut, kokonaispaine kohotettiin 36,2 baarin ylipaineeseen syöttämällä hiilimonoksidia kaasupullosta. Katalyytti $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0,2109 g, 0,54 mmoolia) liuotettuna 10 g:aan etikkahappoa, syötettiin käyttäen hiilimonoksidin ylipainetta jolloin reaktiopaineeksi saatiin 41,1 baarin

ylipaine. Reaktio suoritettiin vakioaineessa (41,1 baarin ylipaine) kunnes kaasun kulutusta ei enää havaittu.

5 Metyyliasetaatipitoisuus reaktorissa laskettiin hiilimonoksidin kulutuksesta reaktion edetessä. Metyyliasetaatipitoisuuden ollessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 3,77 moolia/l/h; 16 paino-%:ssa metyyliasetattia reaktion nopeus oli 2,53 moolia/l/h.

10 Hiilidioksidisivutuotetta oli 2,34 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,59 mmoolia. Nestemäisen reaktiotuotteen analysointi lopussa osoitti 346 ppm etylideenidiasetattia.

Koe V

15 Koe L toistettiin paitsi että autoklaavi huuhdeltiin kolme kertaa hiilimonoksidilla ja sitten kerran seoksella n. 0,25-%:ista vetyä hiilimonoksidissa. Hiilimonoksidi/vety-kaasuseosta käytettiin reaktorin paineistamiseen, katalyytin injektointiin sekä syöttönä kaasupullostta. Autoklaaviin panostettiin seuraavat komponentit:

	Etikkahappo	29,82 g
20	Etikkahappoanhydridi	15,01 g
	Metyyliasetatti	45,10 g
	Metyylijodidi	38,53 g
	1-N-metyyli-imidatsoli	10,56 g
	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2110 g

25 Sitten autoklaavi paineistettiin vedyn ja hiilimonoksidin seoksella (0,248 % H₂) 25,1 baarin ylipaineeseen. Kun lämpötila oli tasoittunut, kokonaispaine kohotettiin 35,1 baarin ylipaineeseen. Reaktio jatkui vakioaineessa 40,1 baaria ylipainetta.

30 Laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 7,65 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 5,43 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 4,47 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,12 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen

35

analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 2 016 ppm.

Esimerkki 24

5 Koe V toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin 0,2308 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a ja 1 g etikkahappoa alkupanoksena ennen huuhtelua. Seuraavaksi autoklaaviin panostettiin seuraavat komponentit:

	Etikkahappo	29,13 g
	Etikkahappoanhydridi	15,02 g
10	Metyyliasetaat	45,00 g
	Metyylijodidi	38,69 g
	1-N-metyyli-imidatsoli	10,51 g
	$[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2096 g

15 Laskennallisessa metyyliasetaatpitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 8,45 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatpitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 5,88 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 1,75 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,17 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen
 20 analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 529 ppm.

Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olevan ruteniumin hyödyn karbonylointinopeuteen ja sivutuotteiden
 25 pitoisuuteen 1-N-metyyli-imidatsolipromoottorin läsnä ollessa ja olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Koe W

Koe V toistettiin paitsi että käytettiin 0,1-%:ista vedyn seosta hiilimonoksidissa.

30 Laskennallisessa metyyliasetaatpitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 8,25 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatpitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 4,34 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 3,47 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,58 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen
 35

analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 102 ppm.

Esimerkki 25

5 Koe W toistettiin paitsi että autoklaaviin lisättiin 0,2308 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a ja 1,10 g etikkahappoa alkupanoksesta ennen huuhtelua. Seuraavaksi autoklaaviin panostettiin seuraavat komponentit:

	Etikkahappo	28,95 g
	Etikkahappoanhydridi	15,01 g
10	Metyyliasetaatti	45,23 g
	Metyylijodidi	38,53 g
	1-N-metyyli-imidatsoli	10,45 g
	$[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2103 g

15 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 7,46 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 5,13 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 3,88 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,66 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen
 20 analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 420 ppm.

Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olevan ruteniumin hyödyn karbonylointinopeuteen ja sivutuotteiden
 25 pitoisuuteen 1-N-metyyli-imidatsolipromoottorin läsnä ollessa ja olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Koe X

30 Koe V toistettiin paitsi että käytettiin noin 0,05-%:ista vedyn seosta hiilimonoksidissa. Autoklaaviin panostettiin seuraavat komponentit:

	Etikkahappo	29,72 g
	Etikkahappoanhydridi	15,00 g
	Metyyliasetaatti	45,10 g
	Metyylijodidi	38,72 g
35	1-N-metyyli-imidatsoli	10,56 g
	$[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2098 g

Reaktion paine oli 39,4 baaria ylipainetta.

Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 5,67 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 3,99 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 4,00 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,29 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 914 ppm.

10 Esimerkki 26

Koe X toistettiin paitsi että autoklaaviin panostettiin 0,2304 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a ja 1,04 g etikkahappoa alkupanoksena ennen huuhtelua ja autoklaaviin seuraavaksi panostettu etikkahapon määrä oli 29 g.

15 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 7,45 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 5,12 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 3,46 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 0,29 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 181 ppm.

25 Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olevan ruteniumin hyödyn karbonylointinopeuteen ja sivutuotteiden pitoisuuteen 1-N-metyyli-imidatsolipromoottorin läsnä ollessa ja olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Koe Y

30 Koe T toistettiin käyttäen seuraavia reagenssimääriä ja olosuhteita:

alkupanos

LiI	17,21 g
etikkahappo	20,01 g

pääpanos

35 etikkahappo	20,06 g
----------------	---------

etikkahappoanhydridi	15,05 g
metyyliasetaatti	45,13 g
metyylijodidi	20,35 g

katalyytti

5	[Rh(CO ₂)Cl] ₂ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2101 g
---	---	----------

paineet

	alkupaineistus vedyllä (abs. paine)	0,09 baaria
	seuraava paineistus hiilimonoksidilla	25,1 baaria
	paine kohosi 185 °C:ssa arvoon	35,8 baaria
10	reaktion vakioaine	40,2 baaria

Metyyliasetaatin laskennallisessa pitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeus oli 9,52 moolia/l/h ja 16 paino-%:ssa nopeus oli 6,39 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 1,16 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 11,06 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti etylideenidiasetaatin pitoisuuden olevan 475 ppm.

Esimerkki 27

Koe Y toistettiin paitsi että alkupanokseen sisällytettiin [Ru(CO)₃Cl₂]₂ (0,2841 g). Autoklaavi paineistettiin aluksi vedyllä 0,09 baarin absoluuttiseen paineeseen, sen jälkeen se paineistettiin hiilimonoksidilla 24,2 baarin ylipaineeseen, paine kohosi 185 °C:ssa 35,3 baarin ylipaineeseen, ja reaktio suoritettiin vakioaineessa 39,6 baaria ylipainetta.

25 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 10,79 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 7,09 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 1,13 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,70 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 700 ppm.

35 Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olevan ruteniumin hyödyn karbonylointinopeuteen ja sivutuotteiden

pitoisuuteen LiI-promoottorin läsnä ollessa ja olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

Koe Z

5 Koe U toistettiin paitsi että autoklaavi huuhdeltiin kolme kertaa hiilimonoksidilla ja sitten kerran seoksella n. 0,1-%:ista vetyä hiilimonoksidissa. Tätä seosta käytettiin sitten puhtaan hiilimonoksidin sijasta autoklaavin paineistamiseen, katalyytin lisäämiseen ja syöttönä kaasupullosta. Typpisuojausta ei käytetty voimakkaasti
10 alupanoksen panostamisessa. Reagenssit ja olosuhteet olivat seuraavat:

alkupanos

litiumasetaatidihydraatti	13,23 g
etikkahappo	11,02 g

15 pääpanos

etikkahappoanhydridi	41,29 g
metyyliasetaatti	35,79 g
metyylijodidi	38,96 g

katalyytti

20 $[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2096 g
--	----------

paineet

Alkupaineistus 0,11 % H_2/CO :lla	25,3 baaria
Seuraava paineistus 0,11 % H_2/CO :lla	35,1 baaria
Vakiopaine reaktion aikana	40,1 baaria

25 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 5,93 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 4,97 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuotetta oli 2,88 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,15 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen
30 analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 495 ppm.

Esimerkki 28

Koe Z toistettiin paitsi että alkupanokseen lisättiin 0,2306 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a ja reaktion paine oli 39,5 baaria ylipainetta.

5 Laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 9,36 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 6,51 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 2,28 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,71 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 740 ppm.

15 Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se osoittaa nestemäisessä reaktiokoostumuksessa olevan ruteniumin hyödyn karbonylointinopeuteen ja sivutuotteiden pitoisuuteen olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa silloin kun reaktiokoostumukseen lisätään litiumasetaatia.

Koe AA

20 Koe Z toistettiin paitsi että käytettiin 0,25 % seosta vedystä hiilimonoksidissa.

Laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 7,84 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 6,14 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 1,15 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 1,15 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 681 ppm.

Esimerkki 29

30 Koe AA toistettiin paitsi että alkupanokseen lisättiin 0,2308 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:a. Käytettiin samanlaisia reagenssimääriä ja olosuhteita.

35 Laskennallisessa metyyliasetaatipitoisuudessa 26 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 9,95 moolia/l/h, ja

- 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 6,88 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 2,24 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 2,24 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 1 227 ppm.

Esimerkki 30

Koe U toistettiin panostaen autoklaaviin seuraavat komponentit:

10 alkupanos

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,2313 g
Litiumasetatidihydraatti	13,14 g
Etikkahappo	11,02 g

pääpanos

15 Etikkahappoanhydridi	41,41 g
Metyyliasetaatti	35,72 g
Metyylijodidi	38,98 g

katalyytti

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2095 g
---	----------

20 paineet

Alkupaineistus hiilimonoksidilla	25,3 baaria
Seuraava paineistus	36,0 baaria
Vakiopaine reaktion aikana	39,9 baaria

- 25 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 25 paino-% reaktion nopeudeksi laskettiin 9,72 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeudeksi laskettiin 5,13 moolia/l/h. Hiili-dioksidisivutuotetta oli 2,26 mmoolia ja metaanisivutuotetta oli 2,26 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 459 ppm.

Esimerkki 31

Koe U toistettiin panostaen autoklaaviin seuraavat komponentit:

alkupanos

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	2,30 g
Litiumasetaatidihiydraatti	13,13 g
Etikkahappo	6,10 g

5 pääpanos

Etikkahappoanhydridi	41,54 g
Metyyliasetaatti	35,71 g
Metyylijodidi	41,75 g

katalyytti

10	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 10 g:ssa etikkahappoa	0,2105 g
----	---	----------

paineet

Alkupaineistus hiilimonoksidilla	25,0 baaria
Seuraava paineistus	36,0 baaria
Vakiopaine reaktion aikana	39,2 baaria

- 15 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 25 paino-% reaktion nopeus oli 11,03 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 6,51 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 2,21 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 10,50 mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuetteen pitoisuus oli 1 750 ppm.

Esimerkki 32

- 25 Esimerkki 30 toistettiin paitsi että autoklaavin huuhtelemiseen käytettiin vetyä ja paineet olivat seuraavat:

Alkupaineistus vedyllä	2,2 baaria
Lisäpaineistus hiilimonoksidilla	25,1 baaria
Seuraava paineistus ennen katalyytin lisäystä	35,6 baaria
30 Vakiopaine reaktion aikana	39,7 baaria

- 35 Laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa 25 paino-% reaktion nopeus oli 12,62 moolia/l/h, ja 16 paino-%:n laskennallisessa metyyliasetaattipitoisuudessa reaktion nopeus oli 8,70 moolia/l/h. Hiilidioksidisivutuetta oli 2,84 mmoolia ja metaanisivutuetta oli 21,59

mmoolia. Lopullisen reaktiokoostumuksen analysointi osoitti, että etylideenidiasetaattisivutuotteen pitoisuus oli 7 542 ppm.

5 Esimerkit 31 ja 32 osoittavat, että rutenium mooli-
suhteessa rhodiumiin 10:1 litiumjodidikopromoottorin kans-
sa lisää reaktion nopeutta verrattuna moolisuhteeseen 1:1,
mutta että sivutuotteiden muodostumisessa ei ole lisäystä.
Vastaava lisäys sivutuotteiden muodostumisessa 10:1 Ru:Rh-
suhteella N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodidin kanssa oli
10 pienempi kuin litiumjodidikopromoottorilla.

Tulokset edeltävistä kokeista ja esimerkeistä kar-
bonylointireaktioista vedettömissä olosuhteissa on piir-
retty kuvaajien muodossa kuviin 5 ja 6 jotka osoittavat
vastaavasti ruteniumin vaikutuksen rhodiumkatalysoidun
15 vedettömän karbonylointimenetelmän nopeuteen litiumjodi-
di- ja N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodidikopromoottorien
kanssa.

9,5 %:lla vetyä saadut tulokset saatiin syöttämällä
2 baaria vetyä autoklaaviin ja puhdasta hiilimonoksidia
20 kaasupullosta vetypitoisuuden ollessa arvio. Muissa ta-
pauksissa käytettiin vety/hiilimonoksidi-syöttökaasua.

Kuviot 5 ja 6 osoittavat, että rutenium edistää
reaktiota pelkkään rhodiumiin nähden sekä litiumjodi-
di- että N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodidikopromotoidussa
25 vedettömissä karbonyloinnissa erilaisissa vetypitoisuuks-
sissa. Tulokset osoittavat myös, että ruteniumpromoottorin
kanssa reaktion nopeus pysyy samana vetypitoisuuden pie-
nentyessä siten, että menetelmää voidaan käyttää alemmassa
vedyn osapaineessa ja siten pienemmällä sivutuotteiden
30 muodostumisella. Tämä vaikutus on korostuneempi litiumjo-
dididikopromoottorilla kuin N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodi-
dikopromoottorilla.

Stabiilisuuskokeet

150 ml:n Hastelloy B2 (Tavaramerkki) -autoklaavia,
35 joka oli varustettu Magnedrive (Tavaramerkki) sekoittajal-

la ja nesteensyöttölaitteistolla, käytettiin valmistettaessa liuoksia seuraavia stabiilisuuskokeita varten.

5 Kutakin stabiilisuuskoea varten autoklaaviin panostettiin rhodiumkatalyytti, rutenium- tai osmiumpromootori ja nestemäisen reaktiokoostumuksen nestemäiset komponentit paitsi metyyliasetaatit.

10 Autoklaavi huuhdeltiin kahdesti typellä ja kerran hiilimonoksidilla ja sitten se lämmitettiin sekoittaen (1000 rpm) 185 °C:seen hiilimonoksidipaineessa 3 baaria ylipainetta. Kun järjestelmän oli annettu saavuttaa 185 °C, syötettiin autoklaaviin hiilimonoksidia ja sen jälkeen paine pidettiin 27 baarin ylipaineessa hiilimonoksidin avulla 30 minuutin ajan.

15 Sitten autoklaavi eristettiin kaasunsyötöstä ja sen jälkeen se jäähdytettiin huoneenlämpötilaan. Kaasut päästettiin varovasti autoklaavista ja nestemäinen reaktiokoostumus valutettiin ulos. Sitten nestemäiseen reaktiokoostumukseen lisättiin metyyliasetaatia.

20 Sitten nestemäinen reaktiokoostumus analysoitiin kaasukromatografilla ja koostumukseen lisättiin metyylijodidia metyylijodidipitoisuuden pitämiseksi 2 paino-%:ssa. Sitten pieni tilavuus (25 ml) koostumusta sijoitettiin lasiseen paineastiaan ja lämmitettiin 130 °C:seen, 2 baarin typpiylipaineessa. Seuraavaksi näyte tästä lämmitetystä liuoksesta poistettiin lasisesta paineastiasta, sentrifugoitiin ja siitä analysoitiin rhodium atomiabsorptiospektroskopiolla. Jäljelle jäänyt liuos pidettiin 130 °C:ssa 23 tunnin ajan minkä jälkeen otettiin uusi näyte ja siitä analysoitiin rhodium.

30 Koe BB

Suoritettiin peruslinjakoe panostaen autoklaaviin vettä (611 mmoolia), metyylijodidia (14 mmoolia), etikkahappoa (1396 mmoolia) ja rhodiumkarbonyyliklorididimeeriä (0,296 mmoolia). Autoklaavin purkamisen jälkeen

nestemäiseen reaktiokoostumukseen lisättiin metyyliase-
taattia (11 mmoolia) ja metyylijodidia (10 mmoolia).

5 Rhodiumin lähtöpitoisuuden liuoksessa havaittiin
olevan 625 ppm. Kun oli lämmitetty 130 °C:ssa 23 tunnin
ajan liuoksen rhodiumpitoisuus oli laskenut 58 ppm:ään.
Tämä edusti 90,7 %:n rhodiumista saostumista koostumukses-
ta.

10 Tämä ei ole tämän keksinnön mukainen esimerkki,
koska rutenium- tai osmiumpromootoria ei ollut läsnä nes-
temäisessä reaktiokoostumuksessa.

Esimerkki 33

Koe BB toistettiin paitsi että autoklaaviin panos-
tettiin myös 20 mooliekvivalenttia ruteniumtrikloridihyd-
raattia rhodiumkarbonyyliklorididimeeriä kohti.

15 Rhodiumin alkupitoisuuden nestemäisessä koostumuk-
sessa havaittiin olevan 608 ppm kun se 23 tunnin jälkeen
oli pudonnut 270 ppm:ään. Tämä edusti 55,6 %:n rhodiumista
saostumista liuoksesta.

20 Tämä on tämän keksinnön mukainen esimerkki ja se
osoittaa, että ruteniumin lisääminen parantaa rhodiumin
stabiilisuutta alemmissa hiilimonoksidin osapaineissa,
esimerkiksi menetelmän tuotteen erottamisvaiheessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä C_{1-4} -alkyylialkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen karbonyloimiseksi, joka menetelmä käsittää C_{1-4} -alkyylialkoholin ja/tai sen reaktiivisen johdannaisen kontaktoimisen hiilimonoksidilla nestemäisessä reaktiokoostumuksessa karbonylointireaktorissa, t u n n e t t u siitä, että nestemäinen reaktioseos sisältää (a) rhodiumkatalyyttiä, (b) alkyylihalogenidia, ja (c) promoottorina ainakin joko ruteniumia tai osmiumia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäinen reaktioseos sisältää lisäksi alkoholin esterinä ja/tai sen reaktiivista johdannaista ja karboksyylihapputuotetta pitoisuusalueella 0,1 - 50 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäinen reaktioseos sisältää lisäksi vettä pitoisuudessa alueella 0,1 - 50 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esteripitoisuus on korkeintaan 5 paino-%.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoisuus on alle 7 paino-%.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esteripitoisuus on suurempi kuin 1,2 paino-%.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 3 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilimonoksidin osapaine reaktorissa on alle 15 baaria.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilimonoksidin osapaine reaktorissa on alle 5 baaria.

9. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nestemäinen reaktiokoostumus pidetään olennaiselta osin vedettömissä olosuhteissa.

5 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että nestemäinen reaktiokoostumus sisältää lisäksi kopromoottoria joka on valittu ryhmästä johon kuuluvat ryhmän 1A metallien jodidit, kvaternaariset ammoniumjodidit sekä fosfoniumjodidit korkeintaan 30 paino-%:n pitoisuudessa.

10 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hiilimonoksidi:vety-suhde reaktorissa on suurempi kuin 10:1 moolisuhteena.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 9 - 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vedyn osapaine reaktorissa on korkeintaan 0,5 baaria.

15 13. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reagenssi muodostuu metanolista ja/tai sen reaktiivisesta johdannaisesta ja karbonylointituote on valittu ryhmästä johon kuuluvat etikkahappo, etikkahappoanhydridi sekä näiden seokset.

20 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu karbonylointituote erotetaan mainitusta rhodiumkatalyytistä hiilimonoksidin osapaineessa, joka on alempi kuin reaktorissa.

25

FIG. 1

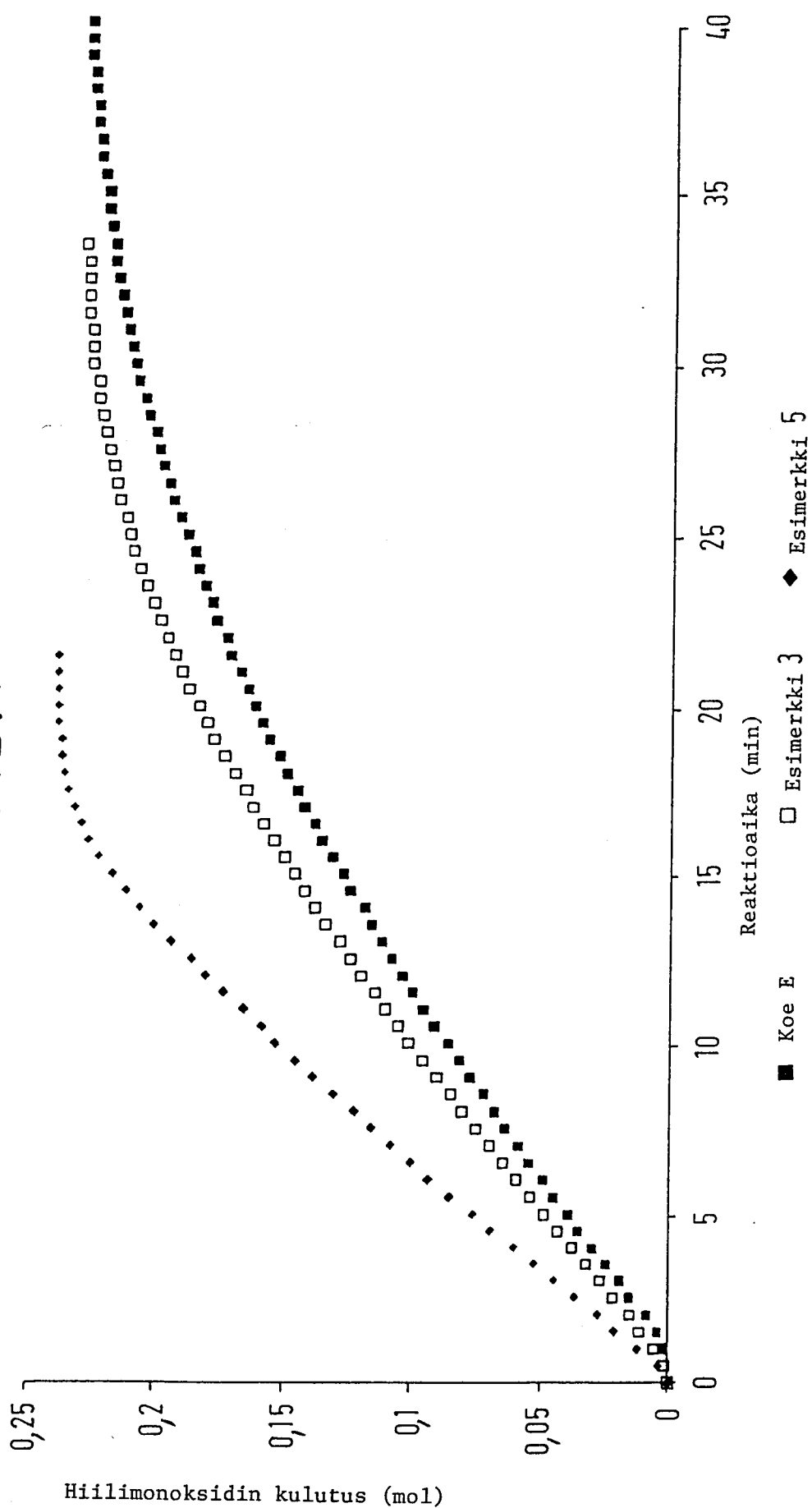
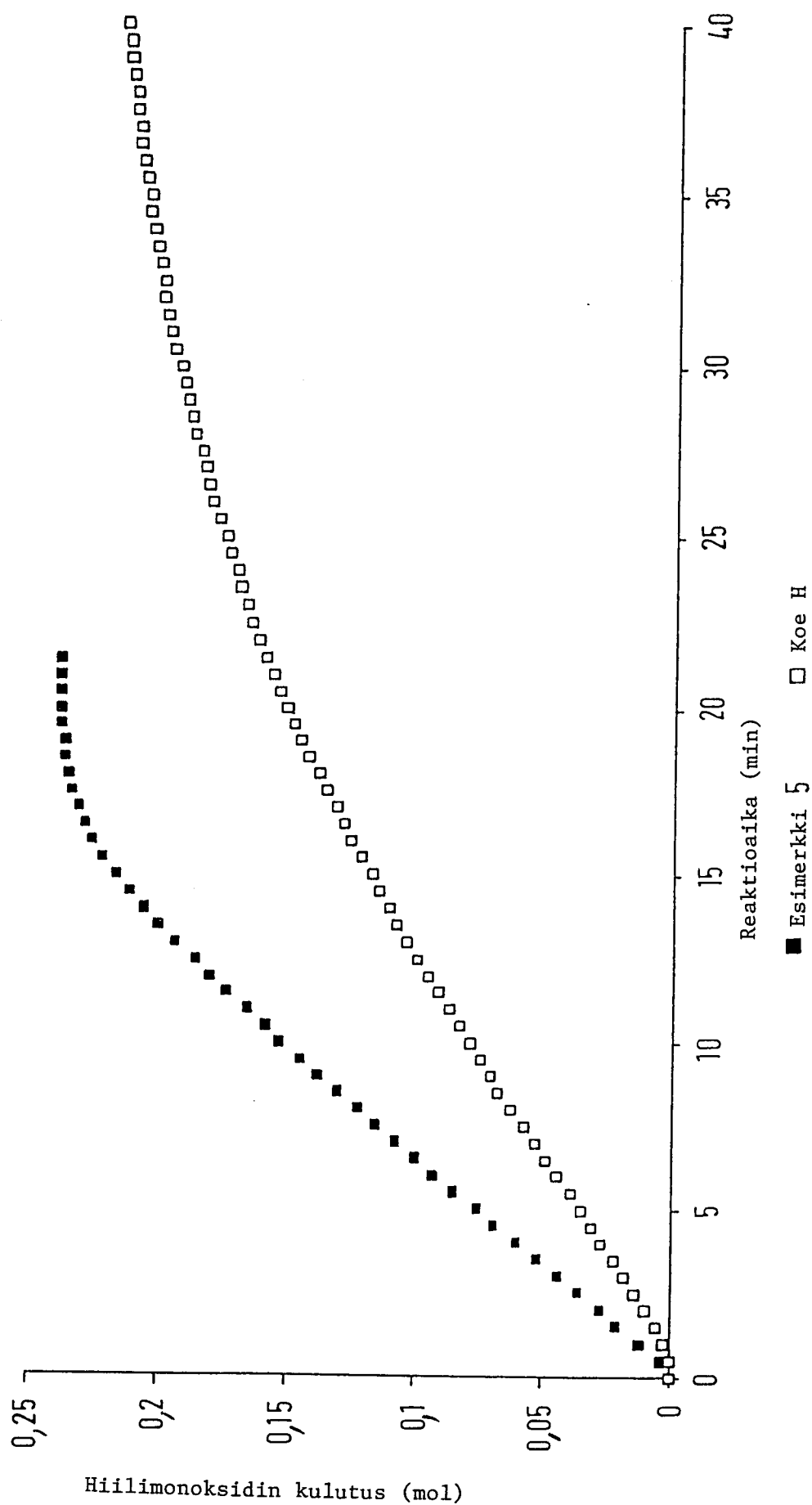


FIG. 2



Vesipitoisuus (paino-%)	Esimerkki 4 (mol/l/h)	Esimerkki 5 (mol/l/h)	Koe E (mol/l/h)
0	-	-	10.5
0.5	-	-	10.5
1	6.0	0.0	10.5
1.5	6.5	0.0	10.5
2	8.5	0.0	10.5
2.5	8.5	0.0	10.5
3	8.5	0.0	10.5
3.5	8.5	0.0	10.5
4	8.5	0.0	10.5
4.5	8.5	0.0	10.5
5	8.5	0.0	10.5

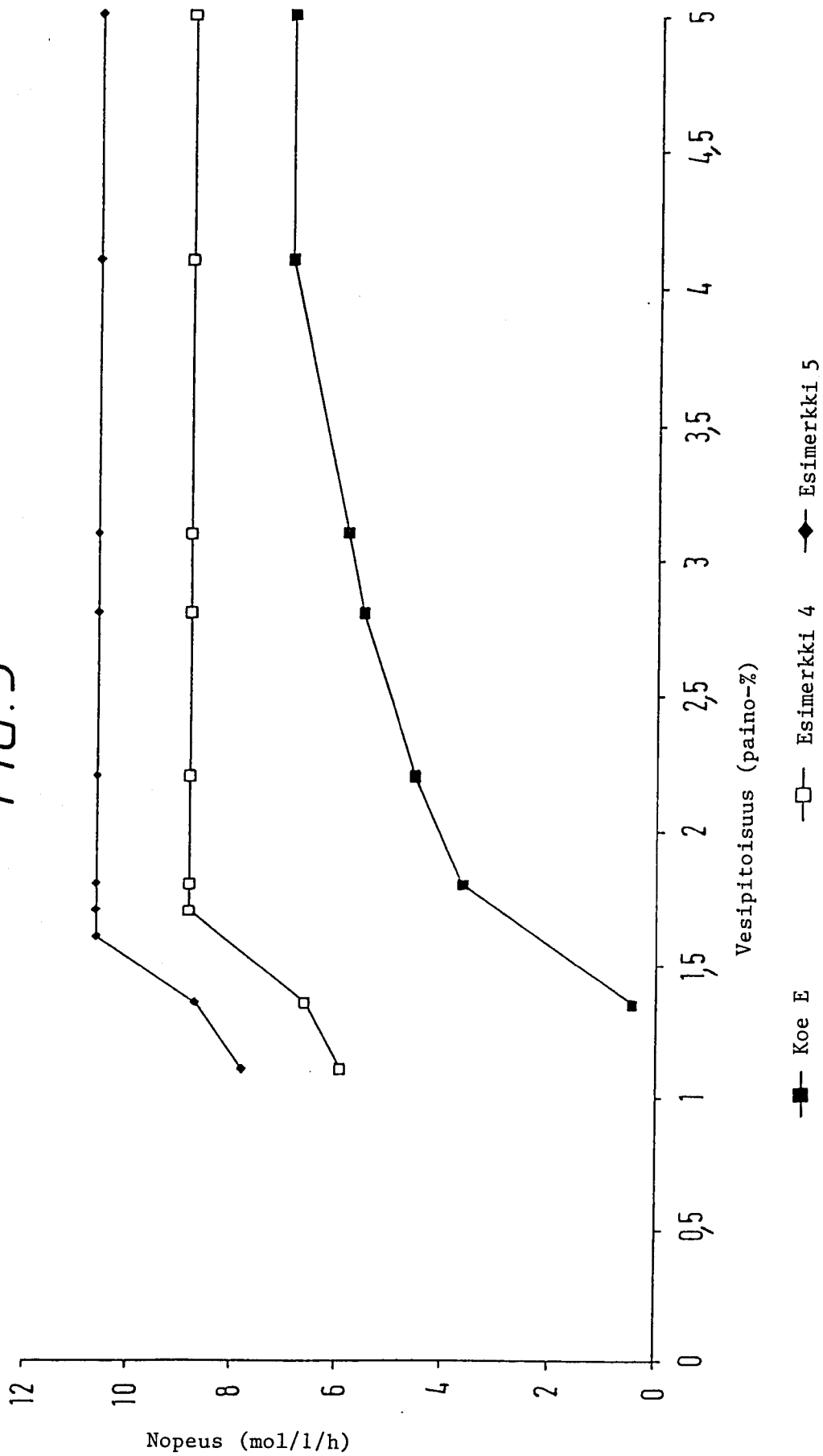


FIG. 4

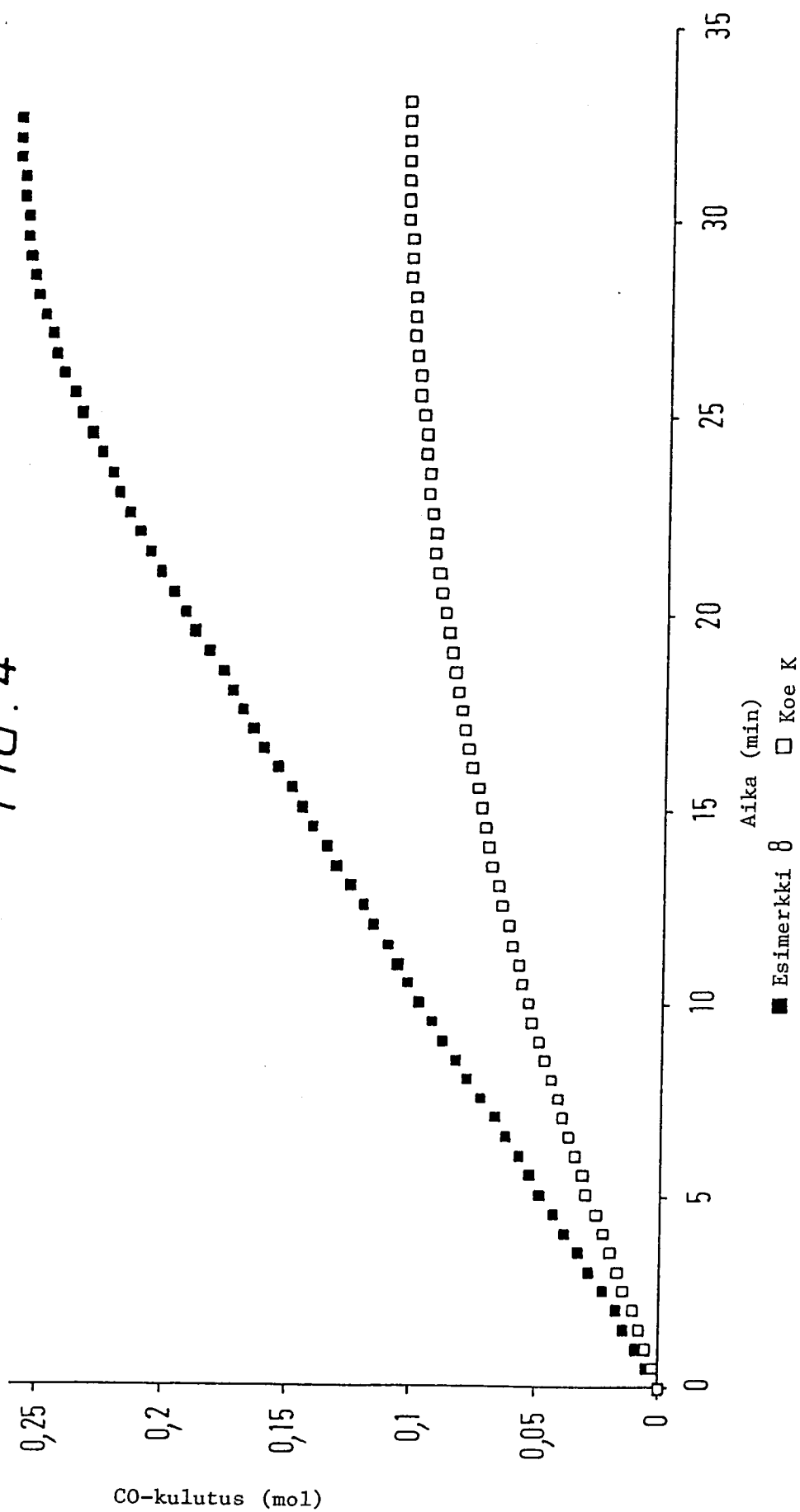
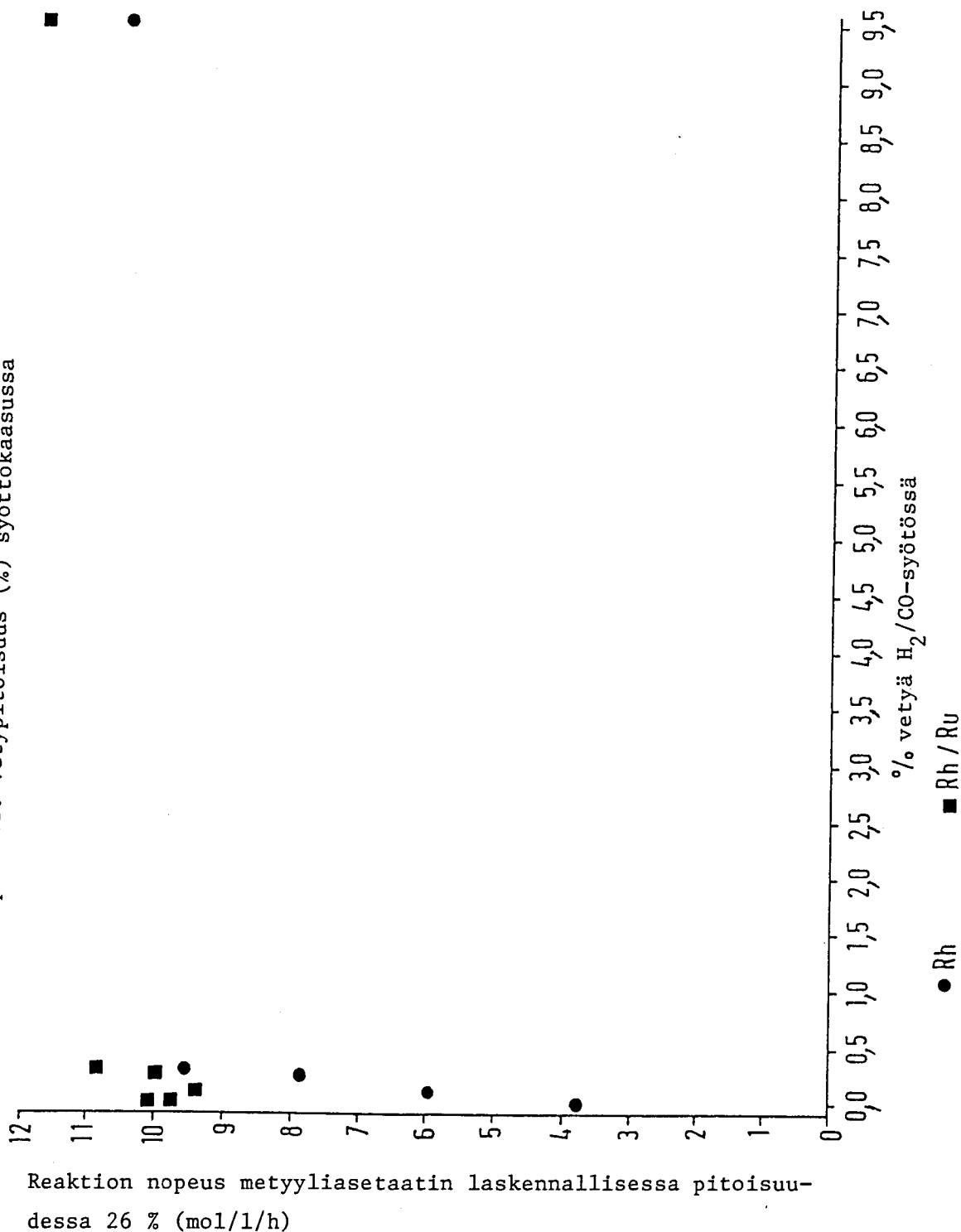


FIG. 5

Vedettömät karbonylointireaktiot litiumjodidikompromootorilla
 Reaktiion nopeus vs. vetypitoisuus (%) syöttökaasussa



Vedettömät karbonylointireaktiot N,N-dimetyyli-imidatsoliumjodidikompromootorilla
 Reaktion nopeus vs. vetypitoisuus (%) syöttökaasussa

FIG. 6

