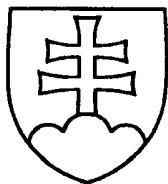


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 19.11.92
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 91 14605
(32) Dátum priority: 21.11.91
(33) Krajina priority: FR
(43) Dátum zverejnenia: 08.03.95
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

3438-92

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 69/44
C 07 C 67/38

(71) Prihlasovateľ: Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Denis Philippe, Decines, FR;
Grosselin Jean-Michel, Francheville, FR;
Jenck Jean, Chassieu, FR;
Metz François, Vernaison, FR;
Rouyer Paul, Lyon, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob prípravy alkyladipátov

(57) Anotácia:
Pri uvedenom spôsobe reaguje oxid uhoľnatý a alkohol so zmesou alkylpentenoátov. Uvedená zmes sa obohatí ešte predtým, ako sa uvedie do reakcie s oxidom uhoľnatým a alkoholom pri tlaku vyššom, ako je atmosférický tlak, za zvýšenej teploty a v prítomnosti katalyticky účinného množstva kobaltu alebo zlúčeniny kobaltu a dusíkatej heterocyklickej zásady, alkyl-2-pentenoátom.

- 1 -

Způsob přípravy alkyldipátů

Oblast techniky

Čj.	0 6 5 1 2 7
doslo	19. XI. 92
ÚŘAD PRŮVĚŘE A OSJEVY	PRŮVĚŘE A OSJEVY
PRŮVĚŘE	PRŮVĚŘE

Vynález se týká způsobu přípravy alkyldipátů reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu se směsí alkylpentenoátů.

Dosavadní stav techniky

Z Chemical Society of Japan, sv.46, 1973, str.524 až 530, je obecně známo, že směs obsahující dialkylestery a zejména alkyldipát se získá reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu s alkyl-3-pentenoátem při vysokém tlaku a za zvýšené teploty v přítomnosti karbonylu kobaltu a heterocyklické dusíkaté báze, jakou je například pyridin.

Z výše uvedeného odkazu je rovněž známo, že alkyl-3-pentenoát se získá reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu s butadienem při vysokém tlaku a za zvýšené teploty v přítomnosti karbonylu kovu a heterocyklické dusíkaté báze, jakou je například pyridin.

Ve francouzském patentu 2 356 622 bylo navrženo připravit alkyl-3-pentenoáty reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu s butadienem obsaženém v destilační frakci C_4 při tlaku oxidu uhelnatého 30 až 100 MPa a za teploty 100 až 160 °C v přítomnosti katalytického systému na bázi kobaltu a heterocyklické dusíkaté báze, jakými jsou pyridin a příbuzné báze. Výtěžek methyl-3-pentenoátu činí asi 95 %. Byly učiněny četné návrhy, které si mezi jinými kladly za cíl zlepšit výkon (aktivitu a/nebo selektivitu) reakce, při které dochází ke konverzi alkyl-3-pentenoátu na alkyldipát, nebo usnadnit recyklování katalyzátoru na bázi kobaltu při jedné nebo druhé reakci přicházející v úvahu, nebo izolovat požadovaný adipát ze surového produktu druhé ze zmíněných reakcí anebo zmírnit tlakové podmínky při první ze zmíněných reakcí. Jakožto příklady těchto návrhů lze uvést:

- způsob popsany ve francouzském patentu 2 384 738, který zahrnuje první reakční stupeň, při kterém se butadien převede

na alkyl-3-pentenoát za podmínek, které jsou shodné s podmínkami, které již byly uvedeny výše, načež se oddělí část terciárních dusíkatýchází a přebytek uhlovodíků z reakční směsi, a druhý reakční stupeň, při kterém se alkyl-3-pentenoát zbylý v reakční směsi převede na směs diesterů, obsahující převážnou měrou alkyladipát. První stupeň se provádí při teplotě 80 až 150 °C a tlaku 30 až 200 MPa, zatímco druhý stupeň se provádí při teplotě 140 až 200 °C a tlaku 10 až 40 MPa;

- způsob popsáný v evropském patentu 60 734, při kterém se uvedený první reakční stupeň provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi paladia;

- způsob popsáný v evropské patentové přihlášce 192 340, při kterém se zvyšuje koncentrace kobaltu v uvedeném prvním reakčním stupni za účelem podstatného snížení tlaku, který je nezbytný pro uspokojivý průběh prvního stupně, a přechodu do druhého reakčního stupně bez eliminace některé ze složek reakční směsi pocházející z prvního reakčního stupně;

- způsob popsáný v evropském patentu 80 957, při kterém se zejména navrhuje vycházet při druhém reakčním stupni z alkyl-2-pentenoátu,

a

- způsob popsáný v evropské patentové přihlášce 177 641, při kterém se katalyzátor na bázi kobaltu, který byl v průběhu reakce deaktivován, regeneruje uvedením směsi, která tento katalyzátor obsahuje do styku se silně kyselou iontoměničovou pryskyřicí, načež se katalyzátor opět recykluje do příslušného reakčního stupně.

Zpracování navržené v posledně uvedeném patentovém dokumentu má dvojí funkci, a sice:

- odstranění N-methylpyridiniových iontů (produkt deaktivace katalytického systému) a

- nahrazení úbytku kyselosti.

Jakkoliv se tímto zpracováním dosáhne reaktivace deaktivovaného kobaltu, dochází při tom k eliminaci velkého podílu pyridinu z karbonylačního systému (první a/nebo druhý reakční stupeň). Úbytek této chemikálie bude muset být kompenzován přidáním "nového" pyridinu do systému.

Tato ztráta se v průmyslovém měřítku jeví jako obtížně přijatelná v případě, kdy se navíc bere v úvahu, že by ve druhém stupni (konverze alkyl-3-pentenoátu) v podstatě odpovídala stechiometrii použitého kobaltu, a kdy lze připustit že se k tomu přidruží i další fyzické ztráty pyridinu (nebo heterocyklické dusíkaté báze), kterým v průmyslovém měřítku nevyhnutelně dochází v průběhu různých zpracování (extrakce, destilace, čištění...).

Proto je velmi žádoucí moci disponovat způsobem přípravy alkyladipátů zahrnujícím reakci oxidu uhelnatého a alkoholu s alkylpentenoátem, při kterém by chemické ztráty heterocyklické dusíkaté báze byly podstatně sníženy při současném zachování výkonu procesu (aktivita, selektivita na adipát...).

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je proto způsob přípravy alkyladipátů reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu s alkylpentenoátem při tlaku vyšším, než je atmosférický tlak, a za zvýšené teploty v přítomnosti katalyticky účinného množství kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a dusíkaté heterocyklické báze, jehož podstata spočívá v tom, že se uvede do reakce směs v podstatě obsahující alkyl-3-pentenoát a alkyl-2-pentenoát.

Vynález dále zahrnuje způsob přípravy alkyladipátů, zahrnující první stupeň při kterém se butadien známým způsobem převede na alkyl-3-pentenoát reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu při tlaku vyšším, než je atmosférický tlak, za zvýšené teploty a v přítomnosti katalyticky účinného množství katalyzátoru na bázi kobaltu nebo paladia, a druhý stupeň, ve kterém se uvedený pentenoát uvede známým způsobem v reakci s oxidem uhelnatým a

alkoholem při tlaku, který je vyšší než atmosférický, a za zvýšené teploty v přítomnosti katalyticky účinného množství kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a heterocyklické dusíkaté báze, jehož podstata spočívá v tom, že

- a) že se reakční směs pocházející z prvního stupně, ze které byly případně odstraněny přebytečné výchozí látky, těžké produkty a celý katalytický systém nebo jeho část, podrobí zpracování způsobujícímu obohacení reakční směsi alkyl-2-pentenoátem, a že se
- b) směs takto obohacená alkyl-2-pentenoátem zavede do druhého stupně.

Podle hlavního znaku vynálezu se do reakce tak zvaného druhého stupně uvede směs, která v podstatě obsahuje alkyl-3-pentenoát a alkyl-2-pentenoát.

Uvedená směs může ovšem obsahovat také alkyl-4-pentenoát a různé další složky, jakými jsou alkylpentenoát, pyridin (nebo dusíkatá heterocyklická báze), alkylmethylglutarát, jedno nebo více organických ředidel a/nebo rozpouštědel, proměnná množství katalytického systému, použitého v průběhu reakčního stupně, při kterém se butadien nebo směs obsahující butadien převádí o sobě známým způsobem na alkyl-3-pentenoát (první stupeň), pokud je tento katalytický systém kompatibilní s podmínkami, při kterých probíhá uvedený druhý stupeň. Je samozřejmé, že v případě, kdy první stupeň zahrnuje použití katalytického systému na bázi kobaltu a dusíkaté heterocyklické báze, je výhodné zbavit reakční směs pocházející z tohoto prvního stupně, kobaltu.

V rámci úspěšného provedení způsobu podle vynálezu představují alkylpentenoáty alespoň 20 % hmotnosti, výhodně alespoň 40 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost směsi zaváděné do druhého stupně.

Při způsobu podle vynálezu je podstatné, aby ve směsi zaváděné do uvedeného druhého reakčního stupně byl přítomen alkyl-2-pentenoát. Bylo totiž nyní nově zjištěno, že tato přítomnost

má pozoruhodný vliv jak na účinnost produkce požadovaného alkyl-adipátu, tak na chemickou ztrátu dusíkaté heterocyklické báze. Tyto pozoruhodné účinky jsou pozorovatelné od okamžiku, kdy obsah alkyl-2-pentenoátu v zaváděné směsi (alkyl-3-pentenoát + 2-pentenoát) představuje alespoň 5 %, výhodně alespoň 10 %.

V rámci úspěšného provedení způsobu podle vynálezu bude tento obsah činit alespoň 30 %, přičemž maximální obsah alkyl-2-pentenoátu bude diktován pouze rozvahou ekonomického charakteru a/nebo dostupností alkyl-2-pentenoátů.

Je zřejmé, že alkyl-3-pentenoáty získané při provádění uvedeného prvního stupně mohou představovat asi 90 až 95 % hmotnosti vytvořených identifikovaných produktů. Za účelem provedení způsobu podle vynálezu bude proto vhodné obohatit surový produkt zaváděný do uvedeného druhého stupně alkyl-2-pentenoáty.

Vzhledem k tomu, že alkyl-2-pentenoáty vznikají ve druhém stupni, zahrnuje první způsob obohacení uvedeného surového produktu alkyl-2-pentenoátem alespoň částečné recyklování alkyl-2-pentenoátu vytvořeného v uvedeném druhém stupni, ve kterém bude stupeň konverze pentenoátů vědomě omezen.

Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se výhodně provádí recyklování směsi 2-pentenoátu a 3-pentenoátu a to s ohledem na těžkosti vyplývající z dělení těchto produktů.

Druhý způsob obohacení uvedeného surového produktu alkyl-2-pentenoátem zahrnuje předběžné zpracování veškerého nebo části alkyl-3-pentenoátu pocházejícího z uvedeného prvního stupně a/nebo alkyl-3-pentenoátu nekonvertovaného v uvedeném druhém stupni za účelem jeho isomerace na směs obohacenou alkyl-2-pentenoátem, přičemž uvedená směs se potom zavede do uvedeného druhého stupně.

V rámci vynálezu je samozřejmě možné současně použít oba výše uvedené způsoby obohacení a zejména recyklovat veškerý alkyl-2-pentenoát nebo jeho část a zpracovat pouze část alkyl-3-pentenoátu, který nebyl konvertován v průběhu uvedeného druhého

stupně v případě, kdy je rozhodnuto pracovat při částečném stupni konverze tohoto produktu v uvedeném druhém stupni.

Uvedené isomerační zpracování může být provedeno různými o sobě známými způsoby, zejména postupem popsáním v patentu US 4 339 597.

V rámci druhého způsobu obohacení se nicméně doporučuje zpracovat alkyl-3-pentenoát v přítomnosti kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a případně oxidu uhelnatého a/nebo dusíkaté heterocyklické báze při teplotě vyšší nebo rovné 150 °C, v kapalně fázi a při tlaku, který je vyšší než atmosférický tlak, po dobu dostatečnou k dosažení požadovaného obohacení.

Za účelem úspěšného provedení způsobu podle vynálezu se použije reakční teplota nižší nebo rovná 250 °C, výhodně reakční teplota 170 až 200 °C; celkový tlak při uvedené teplotě bude vyšší nebo rovný 2 MPa a výhodně nižší než 30 MPa.

Za účelem úspěšného provedení způsobu podle vynálezu bude reakční směs nejčastěji a v podstatě prosta alkanolu a bude moci obsahovat nepolární aprotické organické ředidlo nebo rozpouštědlo.

Jakožto příklady organických rozpouštědel, které jsou vhodné pro použití při způsobu podle vynálezu, lze uvést: nenasyčené nebo, výhodně, nasycené acyklické uhlovodíky, aromatické uhlovodíky a ethery, jakými jsou tetrahydrofuran a dioxan.

V případě použití rozpouštědla nebo ředidla bude při úspěšném provedení způsobu podle vynálezu množství rozpouštědla nebo ředidla takové, že hmotnostní obsah alkyl-3-pentenoátu bude činit alespoň 10 % a výhodně alespoň 50 %.

Přítomnost dusíkaté heterocyklické báze není na škodu pokud je tato báze přítomna v tak malém množství, že poměr N/Co je nižší nebo rovný 25.

Pod pojmem dusíkatá heterocyklická báze se zde jak v případě prvního, tak i druhého stupně rozumí sloučeniny, které jsou odborníkům v oboru organické chemie velmi dobře známé a které

jsou popsané zejména v evropském patentu 80/0 957.

Jakožto příklady těchto sloučenin lze uvést pyridin a isochinolin.

Doba zpracování (nebo doba prodlení) se může měnit v širokých mezích a bude do značné míry záviset na přesném charakteru katalytického systému a na dalších pracovních podmínkách, které jsou v každém konkrétním případě použity (přítomnost nebo nepřítomnost oxidu uhelnatého, tlak, teplota atd.).

Podle prvního způsobu provedení se alkyl-3-pentenoát uvede do styku s oxidem uhelnatým v přítomnosti karbonylu kobaltu, například v přítomnosti dikobaltoktakarbonylu.

Použitý oxid uhelnatý je v podstatě čistý, t.zn. že se použije oxid uhelnatý v komerčně dostupné formě. Přítomnost malého množství vodíku (méně než 1 % objemu) napomáhá stabilizovat katalytický systém. V případě, že je vodík přítomen v množství větším než 1 % objemu, potom může na úkor požadované isomerační reakce docházet k parazitní reakci spočívající v hydrogenaci surového produktu.

V rámci tohoto prvního způsobu provedení bude reakční směs v podstatě prosta alkanolu.

Při druhém způsobu provedení se alkyl-3-pentenoát zpracuje v přítomnosti karboxylátu kobaltu, například octanu kobaltu, a dusíkaté heterocyklické báze a v nepřítomnosti oxidu uhelnatého, přičemž atomový poměr N/Co se výhodně volí tak, aby byl kompatibilní s dobrým průběhem druhého stupně, a je roven přibližně 2 až 25.

V rámci tohoto druhého způsobu provedení může reakční směs výhodně obsahovat alkanol.

Při obou způsobech provedení bude koncentrace kobaltu v reakční směsi činit alespoň 0,05 mol/l, výhodně 0,1 až 2 mol/l.

Po ukončení uvedeného zpracování nebo po uplynutí doby, která je pro toto zpracování vymezena, se reakční směs odtla-

kuje a případně ochladí.

Takto získaná směs může být potom zavedena přímo nebo až po odstranění rozpouštědla nebo ředidla do tak zvané reakce druhého stupně, při které se po nastavení množství dusíkaté heterocyklické báze, po případném nastavení koncentrace kobaltu a po přidavku alkanolu o sobě známým způsobem produkuje alkyladipát.

Reakční podmínky použité v uvedeném druhém stupni jsou podrobněji popsány ve výše uvedeném popisu známého stavu techniky.

Stručně specifikováno, uvedou se oxid uhelnatý a alkohol v rámci tohoto druhého stupně v reakci v kapalně fázi se směsí, která v podstatě obsahuje alkyl-3-pentenoát a alkyl-2-pentenoát v přítomnosti kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a dusíkaté heterocyklické báze. Reakční teplota se obvykle pohybuje mezi 100 a 200 °C, výhodně mezi 130 a 180 °C. Celkový tlak při uvedené teplotě je obvykle vyšší než 5 MPa a výhodně leží v rozmezí od 10 do 30 MPa. Koncentrace kobaltu se může měnit v širokých mezích, například od 0,05 do 8 molů/l, výhodně od 0,1 do 2 molů/l. Molární poměr dusíkaté heterocyklické báze ke kobaltu se obvykle pohybuje od 0,5 do 50, výhodně od 2 do 25.

S výhodou se používá alkanol s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

Směs zaváděná do uvedeného druhého stupně má v rámci vynálezu obvykle následující hmotnostní složení:

alkyl-3-pentenoát	5 až 92 %
alkyl-2-pentenoát	5 až 90 %
alkyl-4-pentenoát	1 až 3 %
alkylpentanoát	1 až 10 %
dialkyladipát	asi 1 %.

Po ukončení reakce nebo po uplynutí času, který byl pro tuto reakci vymezen, se alkyladipát izoluje libovolným vhodným způsobem, například eliminací kobaltu z reakční směsi a následnou destilací produktů a případně recyklováním nezreagovaných pentenových esterů nebo rozdělením směsi po přidání nepolárního

aprotického rozpouštědla a následným o sobě známým zpracováním dvou takto získaných fází.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí jeho příkladů provedení, které však mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 3

(kontrolní testy a) a b))

Tyto testy se týkají alkoxykarbonylace alkylpentenoátů.

Do autoklávu z nerezavějící oceli o obsahu 300 ml, opatřeného centrálním magnetickým míchadlem, se zavedou následující složky:

methylopentenoát(y)	0,58 molu
dikobaltoktakarbonyl	0,012 molu
pyridin	0,115 molu
methanol	1,16 molu a
butylbenzen (vnitřní standard pro plynovou chromatografii)	5 g.

Spustí se míchání (1200 otáček za minutu), autokláv se propláchne oxidem uhelnatým (3 x 5 MPa) a potom natlakuje oxidem uhelnatým na tlak 15 MPa (oxid uhelnatý obsahuje 0,5 % objemu vodíku) a zahřeje na teplotu 170 °C. Autokláv se udržuje za těchto podmínek (170 °C, 15 MPa) po celou dobu testu. Současně se provádí plynulé proplachování prostoru nad reakční směsí oxidem uhelnatým, který se přivádí v množství 60 l/h.

V pravidelných intervalech se odebírají vzorky reakční směsi. Po zředění methanolem (q.s. 15 ml) se tyto vzorky analyzují plynovou chromatografií a iontoměničovou kapalinovou chromatografií.

V následujícím vyhodnocení jsou použity tyto obecné symboly:

P3 = methyl-3-pentenoát

P2 = methyl-2-pentenoát

P4 = methyl-4-pentenoát

Pa = methylpentanoát

E1 = dimethyladipát

E2 = dimethyl-2-methylglutarát

E3 = dimethylethylsukcinát

E4 = dimethylpropylmalonát

Ei = E1 + E2 + E3 + E4

$$L = \frac{E1}{Ei}$$

Pi = P2 + P3 + P4

Py = pyridin

$$DC = \frac{\text{mmoly použitého substrátu} - \text{mmoly stanoveného substrátu}}{\text{mmoly použitého substrátu}} \times 100$$

$$RY = \frac{\text{mmoly stanoveného produktu}}{\text{mmoly použitého substrátu}} \times 100$$

CY = RY/DC = selektivita

$$k = -\ln(1-DC)/t \text{ v } h^{-1}$$

C(Py) = počet kg rozloženého pyridinu na potenciální tunu kyseliny adipové stanovené při zavedení dvou následujících předpokladů:

- reaktorová šarže s DC 90 %,
- stupeň hydrolýzy dimethyladipátu na kyselinu adipovou = 100 %.

Kontrolní test a) se provádí za použití výchozího methyl-3-pentenoátu.

Kontrolní test b) se provádí za použití výchozího methyl-2-pentenoátu.

Příklady 1 až 3 se provádí za použití výchozí směsi 3-pentenoátu a 2-pentenoátu, jejíž obsah 2-pentenoátu je uveden v následující tabulce I, ve které jsou rovněž uvedeny získané výsledky, přičemž t zde znamená čas nezbytný k dosažení úplné konverze pentenoátu nebo pentenoátů.

Tabulka I

Př.	P2(%)	t(min)	K(h ⁻¹)	RY (%)		L(%)	C(Py)
				Pa	E1		
a	0	220	1,3	9	67	82	10
1	5	200	1,5	9	69	82	9
2	10	180	1,5	9	73	82	9
3	50	155	1,6	9	70	82	8
b	100	180	2	8	72	80	5

Příklady 4 a 5

Tyto příklady ilustrují isomeraci methyl-3-pentenoátu.

V autoklávu a za použití postupu popsaného ve výše uvedeném příkladu 1 se provede test s šarží následujícího složení:

0,58 molu methyl-3-pentenoátu,

0,012 molu dikobaltoktakarbonylu,

0,115 molu pyridinu,

46 ml toluenu

61 ml toluenu

(nepřítomnost pyridinu

příklad 4

příklad 5

V obou příkladech se použije teplota 170 °C, tlak 15 MPa, rychlost míchání 1200 otáček za minutu a přívodní množství oxidu uhelnatého 60 l/h.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce III, ve které T označuje reakční dobu.

Tabulka III

Př.	Py(mol)	T(h)	DC(P3) (%)	RY (%)			
				P2	P4	Pa	Ei
4	0,115	2	31	70,6	6,3	12,9	2,2
5	0	3	56,5	74,2	6,8	7,7	3,0

Příklady 6 a 7

Tyto příklady ilustrují isomeraci methyl-3-pentenoátu.

Do autoklávu o obsahu 125 ml zhotoveného z Hastelloy B2 se předloží:

0,1 molu methy-3-pentenoátu,
0,004 molu acetátu kobaltu,
0,02 molu pyridinu,
8 ml methanolu (příklad 6),
10 ml toluenu (příklad 7).

Autokláv se uzavře, propláchne argonem a zahřeje na teplotu 200 °C za míchání (třepáním). Po 5 reakčních hodinách při uvedené teplotě se obsah autoklávu ochladí. Reakční hmota se z autoklávu vyjme, zředí methanolem a analyzuje plynovou chro-

matografií.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce IV.

Tabulka IV

Př.	Rozpouštědlo	DC(P3) (%)	RY (%)		
			P2	P4	Pa
6	methanol	50	68	1,6	6
7	toluen	21	30	3	8

Příklad 8

Tento příklad ilustruje sekvenci isomerace-alkoxykarbonylace.

Do autoklávu z nerezavějící oceli o obsahu 300 ml opatřeném centrálním magnetickým míchadlem se předloží:

0,58 molu methyl-3-pentenoátu,
0,012 molu dikobaltoktakarbonylu,
61 ml toluenu a
5 g n-butylbenzenu (vnitřní standard).

Reakce se provádí po dobu 90 minut za podmínek, popsaných ve výše uvedeném příkladu 1. Autokláv se potom ochladí a odtlačuje. Analýza alikvotu reakční směsi poskytne následující výsledky:

DC P3 = 43 %
RY P2 = 77 %
RY P4 = 8,3 %
RY Pa = 8,2 %.

Reakční směs obsahuje zejména:

- 0,33 molu P3 (61 %)
 - 0,19 molu P2 (35 %)
 - 0,02 molu P4 (4 %)
-]
- vztaženo na Pi = 100 %

K reakční hmotě ponechané v autoklávu se přidá:

- methanol (26 ml, 0,638 molu) a
- pyridin (12 ml, 0,148 molu).

Autokláv se potom uzavře, propláchne oxidem uhelnatým (3 x 1 MPa) a potom zahřeje na teplotu 170 °C za tlaku 15 MPa oxidu uhelnatého (obsahujícího 0,5 % objemu vodíku). Rychlost míchání činí 1200 otáček za minutu. Oxid uhelnatý se přivádí konstantní rychlostí 60 l/h. Po 140 minutách se autokláv ochladí a odtlakuje. Reakční směs se potom z autoklávu vyjme a analyzuje plynovou chromatografií a iontoměničovou kapalinovou chromatografií. Získají se následující výsledky:

$$\begin{aligned} \text{DC}(\text{Pi}) &= 99 \% \\ k &= 2 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

CY(E1)	=	70 %	] v relaci k Pi surového reakčního produktu z isomeračního stupně
CY(E2)	=	11 %	
CY(E3)	=	4 %	
CY(Pa)	=	8 %	

$$\text{C}(\text{Py}) = 4.$$

P A T E N T O V É

N Á R O K Y

1. Způsob přípravy alkyladipátů reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu s alkylpentenoátem za vyššího tlaku, než je atmosférický tlak, při zvýšené teplotě a v přítomnosti katalyticky účinného množství kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a dusíkaté heterocyklické báze, v y z n a č e n ý t í m , že se do reakce uvede směs v podstatě obsahující alkyl-3-pentenoát a alkyl-2-pentenoát.

2. Způsob přípravy alkyladipátů zahrnující první stupeň, ve kterém se butadien převede o sobě známým způsobem na alkyl-3-pentenoát reakcí oxidu uhelnatého a alkoholu za tlaku vyššího, než je atmosférický tlak, při zvýšené teplotě a v přítomnosti katalyticky účinného množství katalyzátoru na bázi kobaltu nebo sloučeniny kobaltu, a druhý stupeň, ve kterém se uvedený pentenoát uvede v reakci o sobě známým způsobem s oxidem uhelnatým a alkoholem za tlaku vyššího, než je atmosférický tlak, při zvýšené teplotě a v přítomnosti katalyticky účinného množství kobaltu nebo sloučeniny kobaltu a dusíkaté heterocyklické báze, v y z n a č e n ý t í m , že

a) se reakční směs pocházející z prvního stupně, ze které byly případně odstraněny nadbytečné výchozí látky, těžké produkty a veškerý katalytický systém nebo jeho část, podrobí zpracování obohacující tuto směs alkyl-2-pentenoátem, a že se

b) směs takto obohacená alkyl-2-pentenoátem zavede do druhého stupně.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že se zpracování obohacující směs alkyl-2-pentenoátem provede zcela nebo zčásti recyklováním alespoň části alkyl-2-pentenoátu, vytvořeného v uvedeném druhém stupni, ve kterém byl stupeň konverze pentenoátů vědomě omezen.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m , že se uvedené zpracování obohacující směs alkyl-2-pentenoátem provede zcela nebo zčásti recyklováním směsi alkyl-2-pentenoátu a alkyl-3-pentenoátu, které nebyly konvertovány ve druhém stupni.

5. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že se zpracování obohacující směs alkyl-2-pentenoátem provádí zcela nebo částečně předběžnou isomerací alkyl-3-pentenoátu pocházejícího z uvedeného prvního stupně a/nebo nekonvertovaného v uvedeném druhém stupni.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že se isomerace provádí uvedením alkyl-3-pentenoátu do styku s kobaltem nebo sloučeninou kobaltu a případně oxidu uhelnatého a/nebo dusíkaté heterocyklické báze, při teplotě vyšší nebo rovné 150 °C v kapalně fázi a při tlaku vyšším, než je atmosférický tlak.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že reakční teplota leží v rozmezí od 170 do 200 °C.

8. Způsob podle nároku 6 nebo 7, v y z n a č e n ý t í m , že celkový tlak při dané teplotě je vyšší nebo rovný 2 MPa.

9. Způsob podle některého z bodů 6 až 8, v y z n a č e n ý t í m , že celkový tlak při dané teplotě je nižší nebo rovný 30 MPa.

10. Způsob podle některého z předcházejících bodů, v y z n a č e n ý t í m , že alkyl-2-pentenoát představuje alespoň 5 % hmotnosti směsi alkyl-3-pentenoátu a alkyl-2-pentenoátu zaváděné do druhého stupně.

11. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že alkyl-2-pentenoát představuje alespoň 10 % hmotnosti směsi alkyl-3-pentenoátu a alkyl-2-pentenoátu zaváděné do druhého stupně.