



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.08.74 (P. 173781)

Pierwszeństwo: 04.09.73 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.² C07C 53/12



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Halcon International Inc., Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego na drodze karbonylowania.

Bezwodnik octowy znany jest jako surowiec przemysłowy używany w dużych ilościach do wytwarzania octanu celulozy, a otrzymuje się go zwykle na skalę przemysłową w reakcji ketenu z kwasem octowym.

Wiadomo również, że bezwodnik octowy można otrzymać przez rozkład dwuoctanu etylidenu, jak również przez utlenienie, np. acetaldehydu. Każdy z tych klasycznych sposobów ma dobrze znane wady i niedogodności tak, że poszukiwania doskonalszych sposobów wytwarzania bezwodnika octowego są ciągle kontynuowane. Opisano propozycje wytwarzania bezwodników w reakcji tlenku węgla z licznymi związkami /karbonylowanie/, np. w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 729 561, 2 730 546 i 2 789 137. Jednakże opisywane tam sposoby karbonylowania wymagały użycia bardzo wysokich ciśnień. Proponowano również karbonylowanie przy niższych ciśnieniach. Jednak tylko w odniesieniu do procesu wytwarzania kwasu octowego. Na przykład francuski opis patentowy nr 573 130 opisuje karbonylowanie metanolu i mieszaniny metanolu z octanem metylu w obecności związków irydu, platyny, palladu, osmu, i rutenu oraz w obecności bromu lub jodu, przy użyciu bardziej umiarkowanych

2

ciśnień niż opisano to we wspomnianych opisach Stanów Zjednoczonych Ameryki.

Podobnie opis patentowy Republiki Południowej Afryki nr 68/2174 podaje sposób wytwarzania kwasu octowego z tych samych reagentów zawierających związki rodu w połączeniu z bromem lub jodem. Nowsze opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 689 533 i 3 717 670 podają sposób wytwarzania kwasu octowego w fazie gazowej, w którym stosowane są rozmaite katalizatory zawierające związki rodu rozproszone na nośniku. Jednakże żaden z tych stosunkowo niedawnych wynalazków nie dotyczy ani nie odnosi się do wytwarzania bezwodnika kwasu octowego.

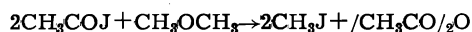
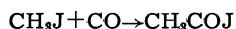
Tak więc, istnieje potrzeba opracowania udoskonalonego sposobu wytwarzania bezwodnika kwasu octowego, a w szczególności procesu, w którym nie trzeba stosować wysokiego ciśnienia.

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego według wynalazku polega na tym, że tlenek węgla pod ciśnieniem cząstkowym 0,007–350 atm poddaje się reakcji z jodkiem metylu lub z bromkiem metylu w obecności rodu, irydu lub osmu jak katalizatora, w temperaturze 20–300°C i otrzymywany jodek acetylu lub bromek acetylu poddaje się w praktycznie bezwodnych warunkach reakcji z octanem metylu lub eterem metylowym.

Tak więc, jodek acetylu lub bromek acetylu otrzymany w wyniku karbonylowania jodku metylu lub bromku metylu poddaje się reakcji z octanem

metylu lub eterem metylowym, przy czym otrzymuje się bezwodnik octowy, a jodek lub bromek metylu regeneruje się. Jodek acetylu lub bromek acetylu wytwarza się w reakcji odpowiednio jodku metylu lub bromku metylu z tlenkiem węgla przy umiarkowanym ciśnieniu cząstkowym CO, przy czym reakcję prowadzi się w obecności metalu szlachetnego z VIII grupy jako katalizatora.

Opisane reakcje wyrażone są następującymi równaniami:



(3)

Podane reakcje przebiegają analogicznie w przypadku użycia bromku metylu.

Lotny i nieprzereagowany halogenek i eter lub ester mogą być łatwo usunięte z mieszaniny, produktów końcowych, na przykład w drodze destylacji i zawrócone, przy czym reakcja prowadzi praktycznie wyłącznie do otrzymania bezwodnika kwasu octowego. W przypadku reakcji w fazie ciekłej, która jest zalecana, związki organiczne zostają oddzielone od katalizatora z metalu szlachetnego w drodze destylacji. Stwierdzono, że proces nie tylko może być realizowany w dwóch etapach, to znaczy w pierwszym etapie karbonyluje się jodek metylu lub bromek metylu w obecności katalizatora z metalu szlachetnego VIII grupy, a w drugim etapie produkt karbonylowania, jodek acetylu lub bromek acetylu poddaje się reakcji z estrem lub eterem, ale również, że obydwa te etapy mogą być korzystnie połączone w jednej strefie reakcyjnej, do której doprowadza się tlenek węgla, ester lub eter, jodek metylu lub bromek metylu oraz katalizator z metalu szlachetnego tak, że proces może w efekcie przebiegać jednoetapowo.

W trakcie powyżej opisanych reakcji woda nie jest wytwarzana, a ponieważ ważne jest prowadzenie procesu w praktycznie bezwodnych warunkach, więc stosuje się bezwodne lub praktycznie bezwodne reagenty.

Tak więc, podczas wytwarzania jodku lub bromku acetylu w wyniku karbonylowania i realizacji procesu w dwóch etapach jodek metylu lub bromek metylu reaguje z tlenkiem węgla tworząc jodek lub bromek acetylu, który przechodzi do drugiej strefy reakcji w której reaguje z octanem metylu lub eterem metylowym. Od wytworzonego bezwodnika oddziela się na drodze destylacji jodek metylu lub bromek metylu i zawraca się do pierwszego etapu reakcji. Nieprzereagowany jodek lub bromek acetylu oraz ester zawraca się również, a bezwodnik octowy odbiera się jako jedyny produkt.

W celu przeprowadzenia reakcji pomiędzy jodkiem lub bromkiem z tlenkiem węgla stosuje się temperatury leżące w szerokim przedziale, na przykład 20—300°C. Korzystne temperatury leżą w zasadzie w zakresie 125—250°C. Temperatury niższe niż wymienione mogą być stosowane również,

lecz powodują one obniżenie szybkości reakcji. Wyższe temperatury, które można stosować nie przynoszą żadnych szczególnych korzyści.

Czas reakcji nie jest parametrem procesu i w znacznej mierze zależy od zastosowanej temperatury; jednakże typowy czas zetknięcia reagentów w zasadzie mieści się w zakresie 0,1—20 godzin. Reakcję oczywiście prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, lecz jedną z cech sposobu według wynalazku jest to, że stosowanie nadmiernie wysokich ciśnień nie jest konieczne. Jednakże, w razie potrzeby, wysokie ciśnienie można stosować również. W zasadzie, wydajny przebieg reakcji zapewnia stosowanie cząstkowych ciśnień tlenu węgla w granicach 0,35—140 atn, a najkorzystniej 1,76—70,3 atn, ale ciśnienie może zmieniać się w razie potrzeby w zakresie 0,007—1154 atn. Przy prowadzeniu reakcji w fazie ciekłej, całkowite ciśnienie jest takie, aby reagenty utrzymywane były w fazie ciekłej. Tak więc, reakcję w fazie ciekłej wygodnie jest prowadzić w autoklawie lub podobnym aparacie. Pod koniec odpowiedniego czasu utrzymywania reagentów w aparacie mieszaninę reakcyjną przenosi się do drugiej strefy reakcji i ogrzewa. Korzystne jest wprowadzenie produktu reakcji najpierw do strefy destylacji, którą może stanowić kolumna do destylacji frakcyjnej, nadająca się do oddzielania nieprzereagowanego jodku lub bromku metylu i jodku lub bromku acetylu od katalizatora. Katalizator i jodek lub bromek metylu można wtedy zawrócić do pierwszego etapu reakcji. Operację rozdzielania można ewentualnie pominąć i całą mieszaninę reakcyjną przenieść do drugiego etapu reakcji, albo można oddzielić tylko jodek lub bromek metylu albo tylko katalizator.

W drugim etapie reakcji, jodek lub bromek acetylu reaguje z octanem metylu lub eterem metylowym.

Reakcję tę można prowadzić cieplnie, jeżeli jodek lub bromek acetylu został oddzielony od katalizatora z metalu szlachetnego VIII grupy lub, jeżeli katalizator nie został oddzielony, reakcję z estrem lub eterem prowadzi się w obecności katalizatora. W każdym przypadku należy stosować temperatury w zakresie 20—300°C, przy czym korzystne są temperatury w zakresie 50—200°C. Podczas reakcji wytwarza się bezwodnik kwasu octowego i regeneruje się jodek lub bromek metylu. Powstająca mieszanina reakcyjna zawiera więc bezwodny produkt oraz jodek lub bromek metylu oraz może zawierać nieprzereagowany ester lub eter i jodek lub bromek acetylu i katalizator z metalu szlachetnego o ile oddzielenie katalizatora nie było przeprowadzone przed rozpoczęciem drugiego etapu reakcji. Składniki organiczne są łatwe do oddzielenia od pozostałych w drodze zwykłej destylacji frakcyjnej. Jodek i bromek metylu są najbardziej lotnymi składnikami mieszaniny, a bezwodnik kwasu octowego jest najmniej lotny, toteż oddzielenie bezwodnika od ewentualnie obecnego nieorganicznego katalizatora jest łatwe. Odzyskany jodek lub bromek metylu zawraca się w odpowiedni sposób do strefy reakcji pierwszego etapu i tam

karbonyluje się go ponownie wraz z całym odzyskanym katalizatorem. Nieprzereagowany ester lub eter i/lub jodek lub bromek acetylu można zwracać do drugiego etapu reakcji, a pozostały organiczny składnik mieszaniny reakcyjnej, bez-

wodnik kwasu octowego, odbiera się jako produkt. Zgodnie z zalecanym sposobem realizacji procesu według wynalazku powyżej opisane dwa etapy reakcji łączy się, to znaczy proces prowadzi się w jednej strefie reakcji, w której źródło jodu lub bromu zasila pierwszą strefę reakcji, a ester lub eter zasila drugą strefę reakcji. W dwustopniowej realizacji sposobu według wynalazku reagenty dostarcza się do pojedynczej strefy reakcji i ogrzewa się razem korzystnie w fazie ciekłej, w obecności tlenku węgla i katalizatora z metalu szlachetnego. Zrozumiałe jest, że jodek lub bromek metylu można wytwarzać in situ i że chlorowec można dostarczać nie tylko w postaci chlorowcopochodnej. Półowę halogenku można ewentualnie dostarczać w postaci innego halogenku organicznego lub w postaci chlorowcowodoru albo innego halogenku nieorganicznego, na przykład w postaci soli, takiej jak sól metalu alkalicznego lub sól innego metalu, albo też nawet w postaci jodu lub bromu w formie pierwiastka. Po reakcji składniki mieszaniny reakcyjnej można łatwo rozdzielić na drodze destylacji frakcyjnej.

Przy jednoetapowej realizacji sposobu według wynalazku stosuje się szeroki zakres temperatur, korzystnie 100—300°C, a zalecone i najbardziej odpowiednie temperatury w zasadzie leżą w zakresie 125—250°C. Tak jak w przypadku procesu dwuetapowego stosowanie temperatur niższych od wskazanych jest dopuszczalne, lecz może prowadzić do spadku stopnia przereagowania. Można również stosować wyższe temperatury, co nie przynosi jednak żadnych szczególnych korzyści. Czas reakcji również nie jest parametrem reakcji jednoetapowej i w znacznym stopniu zależy od stosowanej temperatury, lecz typowy czas przebywania reagentów w reaktorze podany tytułem przykładu, będzie w zasadzie wynosił 0,1—20 godzin. Reakcję prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem, lecz jak uprzednio już zauważono, cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest to, że stosowanie nadmiernie wysokich ciśnień, które wymagałyby specjalnego wyposażenia wysokociśnieniowego nie jest konieczne. W zasadzie reakcja może być wydajnie przeprowadzona przy stosowaniu cząstkowych ciśnień tlenku węgla w zakresie 0,35—140 atn, a najkorzystniej 1,75—70,3 atn, jakkolwiek ciśnienia cząstkowe tlenku węgla 0,007—1,154 atn. są również dopuszczalne. Całkowite ciśnienie mieszaniny jest takie, aby reagenty pozostawały w fazie ciekłej i w tym przypadku reakcja może być z powodzeniem prowadzona w autoklawie lub podobnym aparacie.

Pod koniec odpowiedniego czasu reakcji, mieszaninę reakcyjną rozdziela się na kilka składników, na przykład przez destylację. Korzystnie produkt reakcji wprowadza się do strefy destylacji, którą może być kolumna do destylacji frakcyjnej lub układ kolumn, skutecznie oddzielający

jodek lub bromek metylu, jodek lub bromek acetylu i ester lub eter od wytworzonego bezwodnika. Temperatury wrzenia tych kilku związków są wystarczająco różne, aby rozdzielić ich na drodze zwykłej destylacji nie stwarzając specjalnych problemów. Podobnie, bezwodnik można łatwo oddestylować od katalizatora z metalu szlachetnego. Jodek lub bromek metylu i katalizator z metalu szlachetnego, jak również jodek lub bromek acetylu można połączyć z nowymi ilościami estru i tlenku węgla i poddać reakcji w celu wytworzenia dodatkowych ilości bezwodnika.

Końcowa mieszanina reakcyjna zawiera zwykle równolegle do wytworzonego bezwodnika jodek lub bromek acetylu. Cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest, że jodek lub bromek po oddzieleniu go od bezwodnika, może wejść w reakcję z estrem lub eterem, jeśli zostanie zawrócony lub doprowadzony do strefy reakcji z estrem lub eterem w oddzielnym drugim etapie procesu dwuetapowego /równanie 2 i 3/ z wytworzeniem dodatkowych ilości bezwodnika.

Stosunek estru lub eteru do jodku lub bromku biorącego udział w reakcji może zmieniać się w szerokich granicach. Typowy stosunek równy jest 1—500 równoważników estru lub eteru na równoważnik jodku lub bromku, a zalecany 1—200 równoważników na równoważnik. Tak więc, w przypadku estru, stosuje się zwykle typowe udziały 1—500 moli, korzystnie 1—200 moli estru na mol reagującego jodku lub bromku, a w przypadku eteru 0,5—250, korzystnie 0,5—100 moli na mol jodku lub bromku. Dzięki utrzymywaniu cząstkowego ciśnienia tlenku węgla w podanych granicach zawsze obecne są odpowiednie ilości reagentów reagujących z jodkiem lub bromkiem metylu.

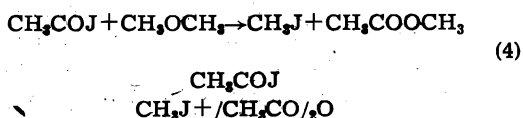
Karbonylowanie chlorowcopochodnej węglowodoru /równanie 1/ omówione powyżej w związku z opisem procesu dwuetapowego prowadzi się z powodzeniem w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Rozpuszczalnikiem lub rozcieńczalnikiem może być rozpuszczalnik organiczny obojętny w środowisku reakcji, ester lub eter. W tym przypadku bezwodnik octowy tworzy się równolegle z procesem wytwarzania jodku lub bromku acetylu. Również proces jednoetapowy może być z powodzeniem przeprowadzony w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, szczególnie wtedy, gdy reagenty mają stosunkowo niską temperaturę wrzenia. Obecność wyższej wrzącej rozpuszczalnika w rozcieńczalniku, którym może być sam wytwarzany bezwodnik, to znaczy bezwodnik octowy w przypadku eteru etylowego lub odpowiadający mu ester, to znaczy octan metylu w przypadku eteru metylowego, czyni możliwym stosowanie bardziej umiarkowanego ciśnienia całkowitego. Alternatywnie, rozpuszczalnikiem lub rozcieńczalnikiem może być każdy rozpuszczalnik organiczny obojętny w środowisku reakcji, taki jak węglowódor, na przykład oktan, benzen, toluen lub kwas karboksylowy, taki jak kwas octowy itp. Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik powinien mieć temperaturę wrzenia wystarczająco różną od skład-

ników, mieszaniny reakcyjnej, tak żeby można ją było łatwo oddzielić, co jest oczywiste dla fachowców.

Katalizator z grupy metali szlachetnych tj. iryd, rod lub osm można stosować w każdej wygodnej postaci, na przykład w stanie wartościowości zerowej lub przy każdej wyższej wartościowości. Na przykład, dodawanym katalizatorem może być sam metal w postaci drobno rozproszonej lub jego węglan, tlenek, wodorotlenek, bromek, jodek, chlorek, niższy alkohol /metanol/, fenolan lub sól z kwasem karboksylowym, w której jon karboksylowy pochodzi od kwasu alifatycznego o 1—20 atomach węgla. Można również stosować związki kompleksowe, na przykład karbonylki metalu, takie jak karbonylek irydu i karbonylek roku oraz inne kompleksy, takie jak tlenohalidek węgla, na przykład trójkarbonylochlorek irydu $[\text{Ir}(\text{CO})_3/\text{Cl}]_2$, lub acetylooctany na przykład acetylooctan roku $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Tlenek węgla najkorzystniej stosuje się w postaci praktycznie czystej, takiej jaka jest dostępna w handlu, lecz w razie potrzeby można stosować rozcieńczalniki obojętne, takie jak dwutlenek węgla, azot, metan i gazy szlachetne. Obecność obojętnych rozcieńczalników nie wpływa na reakcję karbonylowania lecz co jest istotne wpływa na podniesienie ciśnienia całkowitego potrzebnego do utrzymywania właściwego ciśnienia cząstkowego CO. Tlenek węgla, podobnie jak inne reagenty powinien być praktycznie suchy, to znaczy CO i inne reagenty powinny być dostatecznie wolne od wody. Obecność niewielkiej ilości wody, taka jaką można stwierdzić w handlowej postaci reagentów, jest mimo to całkowicie dopuszczalna.

Stwierdzono, że reakcja /3/ przebiega w dwóch etapach według następującego schematu analogicznego dla obu chlorowców.



Reakcja pomiędzy jodkiem lub bromkiem acetylu i eterem może być w razie potrzeby stosowana dla wytworzenia odpowiedniego estru.

Oczywiste jest, że reakcje opisane powyżej, przebiegające w jednym lub dwóch etapach, prowadzą same przez się do procesu ciągłego, w którym reagenty i katalizator dostarcza się w sposób ciągły do odpowiedniej strefy reakcji, a mieszaninę reakcyjną w sposób ciągły oddestylowuje się w celu wydzielenia lotnych składników organicznych oraz wytworzenia czystego produktu zawierającego zasadniczo bezwodnik kwasu octowego oraz, że przy zawracaniu pozostałych składników organicznych i w przypadku reakcji w fazie ciekłej, zawraca się do środowiska reakcji również pozostałość, zawierającą frakcję metalu szlachetnego. W przypadku opisywanego ciągłego prowadzenia procesu, oczywiste jest, że połowa części chlorowcowej pozostaje w układzie podlegając ciągle jedynie przypadkowym stratom lub oczyszczaniu. Małe ilości jodu i bromu, które od czasu do czasu muszą być dodane, najkorzystniej wprowadza się w formie

jodku lub bromku metylu, lecz jak wykazano to powyżej połowę chlorowca można również dostarczać w postaci innej chlorowcopochodnej organicznej lub w postaci chlorowcowodoru, albo innej nieorganicznej chlorowcopochodnej, na przykład soli, takich jak sól metalu alkalicznego lub innych metali, albo jako pierwiastkowy jod lub brom.

Jak wykazano uprzednio, reakcję karbonylowania realizuje się w razie potrzeby w fazie gazowej przy odpowiedniej kontroli całkowitego ciśnienia w zależności od temperatury, tak, żeby reagenty wchodzące w kontakt z katalizatorem pozostawały w postaci par.

W przypadku prowadzenia procesu w fazie gazowej, jak również w przypadku prowadzenia procesu w fazie ciekłej, możliwe jest w razie potrzeby osadzenia katalizatora na nośniku zwykłego typu, takim jak tlenek glinu, krzemionka, węgiel krzemu, tlenek cynkowy, węgiel, boksyt, glina i tym podobne. Składniki katalizujące można nanieść na nośniki w zwykły sposób, na przykład przez nasycenie nośnika roztworem katalizatora lub katalizatora i aktywatora, a następnie wysuszenie. Stężenie składnika katalizującego na nośniku może zmieniać się w szerokim zakresie, na przykład w granicach 0,01—10 procent wagowych lub wyżej.

Sposób według wynalazku wyjaśniony jest w poniższych przykładach, podanych dla jego pełniejszej ilustracji. W przykładach, wszystkie udziały i składy procentowe wyrażone są wagowo, jeżeli nie wskazano inaczej.

Przykład I. Jodek metylu /71 części/ i uwodniony trójklorek roku /10,83 części/ z dodatkiem 300 części octanu metylu ogrzewa się w temperaturze 175—200°C, w autoklawie ze stali nierdzewnej z mieszałem, wyłożonym wykładziną Hastelloy B i w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie cząstkowe CO 41,3—51,1 atn., ciśnienie całkowite 70 atn./. Po trzech godzinach reakcji, zaabsorbowane zostało 0,7 mola tlenku węgla na mol jodku metylu, a chromatografia gazowa mieszaniny reakcyjnej wykazała zawartość 7,7% jodku acetylu i 8,7% bezwodnika octowego. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej składa się z nieprzereagowanych substratów i katalizatora. Autoklaw zostaje ochłodzony i odpowietrzony, po czym wyładowuje się mieszaninę reakcyjną, którą następnie rozcieńcza się 100 częściami nonanu dla ułatwienia rozdziału i destyluje się pod ciśnieniem atmosferycznym w kolumnie z 15 półkami typu Oldershaw. Jodek metylu i octan metylu oddestylowuje w temperaturze 45—57°C, potem odbiera się frakcję jodku acetylu /18,7 części/ wrzącą w temperaturze 108—111°C, a następnie odbiera się dwufazową frakcję bezwodnik — nonan o temperaturze wrzenia 113—127,5°C. Frakcję tę rozdziela się, a dolną fazę /21,6 części/ identyfikuje się za pomocą chromatografii gazowej i spektroskopii w podczerwieni jako praktycznie czysty bezwodnik octowy. Otrzymany w ten sposób jodek acetylu jest używany do reakcji opisanej w przykładzie II.

Przykład II. Octan metylu /3,7 części/ i jo-

dek acetylu /8,5 części/ ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Chłodnicę zwrotną utrzymuje się w temperaturze 45–50°C. Nieskroplone w tej chłodnicy pary kondensuje się w drugiej chłodnicy utrzymanej na poziomie w temperaturze 100°C. Z drugiej chłodnicy odbiera się jodek metylu /2,8 części/ oraz niewielkie ilości, około 15% octanu metylu. Mieszanina pozostała w kotle zawiera 20% wagowych bezwodnika octowego /2,2 części/, co określono na podstawie chromatografii gazowej. Pozostałość w kotle składa się z nieprzereagowanego octanu metylu i jodku acetylu wraz z niewielkimi ilościami jodku metylu.

Przykład III. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło, wyłożonym wykładziną Hastelloy B, ogrzewa się w temperaturze 200°C i w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 70,3 atn. ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 41,3 atn./ octan metylu /300 części/, jodek metylu /35 części/ i uwodniony chlorek rodu /1,6 części/.

Po dwugodzinnym czasie reakcji zaabsorbowane zostało 0,46 mola tlenu węgla na 0,246 mola jodku metylu. Chromatografia gazowa mieszaniny reakcyjnej wykazuje zawartość 15,3% bezwodnika octowego /40 części/ i 4,5% jodku acetylu /11,9 części/. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej składa się z nieprzereagowanych substratów i katalizatora.

Przykład IV. Octan metylu /6 części/, jodek metylu /0,7 części/ i chlorek rodu /0,1 części/ ogrzewane są w atmosferze tlenu węgla /początkowe ciśnienie cząstkowe 21,0 atn./ w temperaturze 175°C, w ciągu 16 godzin. Reakcję prowadzi się w wyłożonym szkłem, obrotowym naczyniu ciśnieniowym. Chromatografia gazowa mieszaniny reakcyjnej wykazała, że zawiera ona 10% bezwodnika octowego /0,6 części/ i 2,8% jodku acetylu /0,17 części/. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej jest taka, jak podano w przykładach I i III.

Przykład V. W obrotowym, wyłożonym szkłem naczyniu ciśnieniowym, w ciągu 16 godzin w temperaturze 175°C, a atmosferze tlenu węgla /początkowe ciśnienie cząstkowe 24,5 atn./ ogrzewa się octan metylu /6 części/, jodek metylu /0,7 części/ i jodek irydu /0,1 części/. Analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona w drodze chromatografii gazowej wykazała zawartość 15% bezwodnika octowego /0,9 części/ i 2,8% jodku acetylu /0,17 części/ w mieszaninie z nieprzereagowanymi substratami i katalizatorem.

Przykład VI. Przykłady I–V powtórzono stosując równoważną ilość eteru metylowego zamiast octanu metylu i otrzymano odpowiednią ilość bezwodnika octowego i jodku acetylu.

Przykład VII. W autoklawie ze stali nierdzewnej z mieszadłem, ogrzewano w temperaturze 150°C octan metylu /300 części/, eter metylowy /182 części/, jodek litu /8,8 części/, jodek metylu /65 części/, uwodniony trójchlorek rodu /3 części/ i pył chromu metalicznego /8 części/ w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 56,0 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 8,75 atn./ Po 10 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chroma-

tografii gazowej wykazała zawartość 54% bezwodnika octowego /407 części/ i 31% octanu metylu /233 części/. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej zawierała nieprzereagowane substraty, związki przejściowe i katalizator.

Przykład VIII. W autoklawie ze stali nierdzewnej, wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 150°C eter etylowy /187 części/, bezwodnik octowy /408 części/, jodek litu /70 części/ i uwodniony trójchlorek rodu /3 części/, w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 45,5 atn. początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 2,8 atn./ Po 10 godzinach analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 64% bezwodnika octowego /498 części/ i 21,5% octanu metylu /167 części/.

Przykład IX. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodu /0,75 części/, jod /18,5 części/ i proszek chromu metalicznego /3 części/ w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atn./ Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 59% bezwodnika octowego /121 części/. W tym i następnych przykładach, gdy podany jest wynik analizy zawartości wytworzonego bezwodnika, pozostałość mieszaniny reakcyjnej w każdym przypadku złożona jest z nieprzereagowanych substratów, związków pośrednich i katalizatora, o ile nie wskazano inaczej.

Przykład X. W autoklawie ze stali nierdzewnej ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /600 części/, jodek metylu /65 części/, jodek litu /9 części/, proszek chromu metalicznego /3 części/ i chlorek rodu /3 części/ w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn. początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atn./ Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 71,5% bezwodnika octowego /601 części/.

Przykład XI. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodu /0,75 części/, jodek glinu /17,5 części/ i proszek chromu metalicznego /1 część/ w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atn./ Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 67,6% bezwodnika octowego /141 części/.

Przykład XII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodu /0,75 części/, jodek magnezu /17,5 części/ i proszek chromu metalicznego /jedna część/ w atmosferze tlenu węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenu węgla 4,6 atn./ Po 4 godzinach

reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 40% bezwodnika octowego /76 części/.

Przykład XIII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./, octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/ i bezwodny jodek chromowy /20 części/. Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 52,2% bezwodnika octowego /104 części/.

Przykład XIV. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/, jodek metylu /18,5 części/, proszek chromu metalicznego /jedna część/ i dwutlenek tytanu /3 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./.

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 39% bezwodnika octowego /81 części/.

Przykład XV. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną i wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/, jodek metylu /18,5 części/ i karbonylek chromu /5,7 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./.

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 51% bezwodnika octowego /103 części/.

Przykład XVI. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/, jodek metylu /18,5 części/ i proszek chromu metalicznego /3 części/, w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,62 atn./.

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej przeprowadzona metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 56,5% bezwodnika octowego /115 części/.

Przykład XVII. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./ octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/, sproszkowany chrom metaliczny /jedna część/, tlenek aluminium /2,5 części/ i jodek metylu /18,5 części/. Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała obecność 59% bezwodnika octowego /122 części/.

Przykład XVIII. W naczyniu ciśnieniowym wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze

tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./ octan metylu /150 części/, uwodniony trójchlorek rodru /0,75 części/, jodek metylu /37 części/, karbonylek chromu /2,2 części/ i tlenek glinu /jedna część/. Po 3 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 56% bezwodnika octowego /127 części/.

Przykład XIX. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./, octan metylu /600 części/, jodek litu /140 części/ i uwodniony trójchlorek rodru /6 części/. Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 75,2% bezwodnika octowego /707 części/.

Przykład XX. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C i w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./ octanu metylu /600 części/, jodek metylu /95 części/, jodek litu /70 części/ i uwodniony trójchlorek rodru /3 części/. Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 78,4% bezwodnika octowego /707 części/.

Przykład XXI. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /600 części/, octan litu /14 części/, jodek litu /35 części/ i uwodniony chlorek rodru /3 części/, w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,6 atn./.

Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 68% bezwodnika octowego /528 części/.

Przykład XXII. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 225°C octan metylu /300 części/, jodek metylu /35 części/ i trójchlorek irydu /2,2 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 70,3 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 22,4 atn./.

Po 14 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22% bezwodnika octowego. Pozostałość mieszaniny reakcyjnej złożona jest z nieprzereagowanych surowców, produktów pośrednich i katalizatora.

Przykład XXIII. W obrotowym wyłożonym szkłem naczyniu ciśnieniowym ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /6 części/, jodek litu /0,2 części/ i chlorek osmu /0,1 część/ i w atmosferze tlenku węgla /początkowe ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 24,5 atn., ciśnienie całkowite 44,1 atn./.

Po 16 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 4,5% bezwodnika octowego /0,28 części/.

Przykład XXIV. W naczyniu ciśnieniowym

wyłożonym szkłem i wyposażonym w mieszadło, ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, jodek metylu /18,5 części/, uwodniony trójtlenek rodu /0,75 części/, sproszkowany chrom metaliczny /1,0 część/ i metylan sodu /7,0 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn./.

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22,5% bezwodnika octowego /41,5 części/.

Przykład XXV. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójtlenek rodu /0,75 części/, sześciokarbonyl molibdenu /1,5 części/ i jodek litu /2,5 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn./.

Po 4 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 40,4% bezwodnika octowego /82,7 części/.

Przykład XXVI. W autoklawie ze stali nierdzewnej wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C eter etylowy /190 części/, octan metylu /300 części/, jodek metylu /74 części/ i trójtlenek rodu /3 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 56,0 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 8,4 atn./.

Po 2 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazuje zawartość 76% octanu metylu /489 części/ i niewielkie ilości bezwodnika octowego.

Przykład XXVII. W autoklawie ze stali nie-

rdzewnej wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 110°C eter metylowy /375 części/, jodek metylu /75 części/ i uwodniony trójtlenek rodu /3 części/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 56 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 13,3 atn./.

Po 2 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 16,3% octanu metylu /80 części/ i 2,4% bezwodnika octowego /12 części/.

Przykład XXVIII. W naczyniu ciśnieniowym z wykładziną szklaną wyposażonym w mieszadło ogrzewano w temperaturze 175°C octan metylu /150 części/, uwodniony trójtlenek rodu /0,75 części/, jodek ceru /24,7 części/ i sproszkowany chrom metaliczny /1 część/ w atmosferze tlenku węgla /ciśnienie całkowite 24,5 atn., ciśnienie cząstkowe tlenku węgla 4,9 atn./.

Po 8 godzinach reakcji analiza mieszaniny reakcyjnej wykonana metodą chromatografii gazowej wykazała zawartość 22,1% bezwodnika octowego /41,5 części/.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego znamienny tym, że tlenek węgla pod ciśnieniem cząstkowym 0,007—350 atn. poddaje się reakcji z jodkiem metylu lub z bromkiem metylu w obecności rodu, irydu lub osmu jako katalizatora, w temperaturze 20—300°C i otrzymany jodek acetylu lub bromek acetylu poddaje się w praktycz-
nie bezwodnych warunkach reakcji z octanem metylu lub eterem metylowy.