



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92320** (13) **C2**
(51) МПК (2009)
B01J 38/00
C07C 51/47 (2006.01)
B01J 39/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ РІДКОФАЗНОГО КАРБОНІЛЮВАННЯ

1

(21) а200612758
(22) 31.03.2005
(24) 25.10.2010
(86) PCT/GB2005/001216, 31.03.2005
(31) 0410289.3
(32) 07.05.2004
(33) GB
(46) 25.10.2010, Бюл.№ 20, 2010 р.
(72) ПУЛ ЕНДРЮ ДЕВІД, GB, СМІТ СТИВЕН
ДЖЕЙМС, GB
(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) EP 0265140 A, 27.04.1988
WO 9715544 A, 01.05.1997
US 4007130 A, 08.02.1977
US 5124290 A, 23.06.1992
EP 0618185 A, 05.10.1994
(57) 1. Спосіб рідкофазного карбонілювання здатного до карбонілювання реагенту, вибраного з метанолу і/або його реакційноздатного похідного з одержанням карбонілюваного продукту, вибраного з оцтової кислоти, ангідриду оцтової кислоти і їх сумішей, що включає контактування в реакційній зоні здатного до карбонілювання реагенту з монооксидом вуглецю в рідкій реакційній композиції, де зазначена рідка реакційна композиція включає каталізатор карбонілювання, вибраний з іридію, родію і їхніх сумішей, метилйодид, сіль лужного або лужноземельного металу, здатну генерувати йодидні іони, й домішки кородуючих металів, де рідку реакційну композицію розділяють в зоні однократного рівноважного випарювання з одержанням парової фракції, що включає карбонілюваний продукт, і рідкої фракції, що включає розчин каталізатора карбонілювання, де зазначений розчин каталізатора карбонілювання включає каталізатор карбонілювання, лужний або лужноземельний метал і домішки кородуючих металів, і де щонайменше частину розчину каталізатора карбонілювання повертають в реакційну зону, який **відрізняється** тим, що розчин каталізатора карбонілювання, що повертається в реакційну зону, має знижений вміст домішок кородуючих металів і концентрацію лужного або лужноземельного металу в рідкій реакційній композиції контролюють контактуванням щонайменше частини розчину каталізатора карбонілювання з

2

катіонообмінною смолою, активні ділянки якої частково насичені достатньою кількістю лужного або лужноземельного металу.
2. Спосіб за п. 1, у якому каталізатором є іридій або суміш іридію і родію.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому катіонообмінна смола є смолою сильнокислотного типу.
4. Спосіб за п. 3, у якому смола сильнокислотного типу є сульфований стиролдивінілбензолний співполімер або полімер фенолоформальдегідної поліконденсації.
5. Спосіб за п. 1, у якому катіонообмінна смола являє собою макропористу смолу або гелеву смолу.
6. Спосіб за п. 1, у якому смола частково насичена лужним металом.
7. Спосіб за п. 6, у якому лужним металом є літій або натрій.
8. Спосіб за п. 7, у якому насичення смоли літієм або натрієм складає від >0 до 60 % активних ділянок смоли.
9. Спосіб за п. 8, у якому насичення літієм або натрієм складає від 30 до 55 % активних ділянок смоли.
10. Спосіб за п. 1, у якому каталізатор включає іридій, від >0 до 60 % активних ділянок смоли насичені літієм і концентрація літію в розчині карбонілювання складає від >0 до 150 ч. млн.
11. Спосіб за п. 1, у якому каталізатор включає іридій, від >0 до 60 % активних ділянок смоли насичені натрієм і концентрація натрію в розчині карбонілювання складає від >0 до 500 ч. млн.
12. Спосіб за п. 1, у якому розчин каталізатора карбонілювання одержують із процесу рідкофазного карбонілювання метанолу і/або метилацетату.
13. Спосіб за п. 12, у якому рідкофазне карбонілювання проводять у водних або по суті в безводних умовах.
14. Спосіб за п. 1, у якому розчин каталізатора карбонілювання одержують із процесу одержання оцтової кислоти і/або ангідриду оцтової кислоти в присутності родієвого каталізатора і солі лужного або лужноземельного металу, здатної утворювати йодидні іони.

(13) **C2**(11) **92320**(19) **UA**

15. Спосіб за п. 1, у якому розчин каталізатора карбонілювання одержують із процесу одержання оцтової кислоти в присутності іридієвого каталізатора і солі лужного або лужноземельного металу, здатної утворювати йодидні іони.

16. Спосіб за п. 15, у якому розчин каталізатора включає додатково промотор каталізатора.

17. Спосіб за п. 16, у якому промотор вибирають із групи, що включає рутеній, осмій і реній.

18. Спосіб за п. 1, у якому розчин каталізатора карбонілювання включає іридієвий каталізатор

карбонілювання, метилйодид, воду, оцтову кислоту, метилацетат, щонайменше один промотор, вибраний з рутенію, ренію і осмію, та лужний метал і/або лужноземельний метал.

19. Спосіб за п. 1, де домішки кородуючих металів вибирають із групи, що включає залізо, нікель, хром, марганець і молібден.

20. Спосіб за п. 1, який здійснюють як безперервний процес.

Даний винахід відноситься до видалення домішок кородуючих металів з розчинів каталізаторів карбонілювання, що включають каталізатор карбонілювання, такий як іридій, родій і їхні суміші.

Одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора і промотору, такого як рутенієвий, добре відомо і описано, наприклад, в EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249 і EP-A-1002785.

У ході проведення процесів карбонілювання, таких як одержання оцтової кислоти, протягом тривалих періодів часу в реакційній суміші карбонілювання утворюються і накопичуються домішки кородуючих металів, такі як сполуки заліза, нікелю, молібдену, хрому і т.п. Такі домішки кородуючих металів, якщо вони містяться в достатніх кількостях, можуть негативно впливати на реакцію карбонілювання.

В US №4007130 описаний спосіб регенерації розчину, що відробив, каталізатора карбонілювання, який включає родієвий або іридієвий каталізатор, введенням його в контакт із катіонообмінною смолою в її водневій формі.

В EP-A-0265140 описане контактування розчину каталізатора, що включає родій, літій і кородуючі метали, з катіонообмінною смолою в її літєвій формі.

В WO 97/15544 описаний спосіб обробки розчинів каталізаторів карбонілювання з низьким вмістом води, які містять родій і лужний метал, для видалення металовмісних продуктів корозії. Цей спосіб включає контактування розчину каталізатора з іонообмінною смолою і достатньою кількістю води для зниження концентрації іонів лужних металів з метою оптимізації видалення продуктів корозії металів.

Таким чином, зберігається потреба в розробці вдосконаленого способу видалення домішок кородуючих металів з розчинів каталізаторів карбонілювання, які включають каталізатор карбонілювання, вибраний з іридію і/або родію, лужний метал і/або лужноземельний метал і кородуючі метали.

У типовому процесі карбонілювання, зокрема при одержанні оцтової кислоти або одержанні оцтового ангідриду, реакційну суміш карбонілювання з реактора направляють у зону однократного рівноважного випару для поділу на парову фракцію і рідку фракцію, що включає основну частину ката-

літичних компонентів. Цей розчин каталізатора карбонілювання звичайно повертають назад у реактор. Процес, який каталізується іридієм або іридієм/родієм чутливий до невеликих змін концентрації лужних металів, внаслідок чого підвищення концентрації лужних металів зменшують, імовірно, швидкість карбонілювання і можуть викликати значне зниження швидкості. Процес, який каталізується родієм може виявитися толерантним до більш високих концентрацій лужного металу, однак коливання концентрації лужних металів звичайно викликає варіювання швидкості реакції карбонілювання, результатом чого є нестабільність процесу, яка є як небажаною, так і неекономічною. Було встановлено, що концентрацію лужного/лужноземельного металу в розчині карбонілювання можна підтримувати частковим насиченням катіонообмінної смоли лужним/лужноземельним металом, з усуненням у такий спосіб або щонайменше зменшенням вищезгаданих недоліків.

Відповідно, об'єктом даного винаходу є спосіб видалення домішок кородуючих металів з розчину каталізатора карбонілювання, що включає каталізатор карбонілювання, вибраний з іридію, родію і їхніх сумішей, лужний і/або лужноземельний метал і домішки кородуючих металів, що включає контактування згаданого розчину каталізатора з катіонообмінною смолою, активні ділянки якої частково насичені достатньою кількістю лужного і/або лужноземельного металу для збереження концентрації згаданого лужного і/або лужноземельного металу в розчині каталізатора і одержання розчину каталізатора з зниженим вмістом домішки кородуючого металу.

Спосіб за даним винаходом особливо підходить для видалення домішок кородуючих металів з розчинів каталізаторів карбонілювання, одержуваних у процесах карбонілювання з використанням у реакційній суміші карбонілювання або іридієвого каталізатора карбонілювання, або родієвого каталізатора карбонілювання, або сполучення іридієвого і родієвого каталізаторів карбонілювання, а також солі лужного або лужноземельного металу, здатної утворювати *in situ* йодидні іони.

Розчин каталізатора карбонілювання доцільно дериватизувати із процесу рідкофазного карбонілювання спиртів і/або їх реакційноздатних похідних, таких як прості ефіри, складні ефіри, галогеніди і їхні суміші, з одержанням карбонових кислот,

переважно оцтової кислоти, у присутності іридієвого каталізатора карбонілювання, родієвого каталізатора карбонілювання або сполучення іридієвого і родієвого каталізаторів карбонілювання, алкілгалогенідного співкаталізатору і солі лужного металу або лужноземельного металу, здатної *in situ* утворювати йодидні іони, такий як йодид лужного металу або лужноземельного металу, або ацетату лужного металу або лужноземельного металу. Коли використовуваний каталізатор являє собою іридій, у реакційній суміші карбонілювання може також міститися промотор каталізатора, такий як рутеній, реній і осмій.

За іншим варіантом розчин каталізатора карбонілювання може бути отриманий із процесу рідкофазного карбонілювання спиртів і/або їх реакційноздатних похідних у присутності родієвого каталізатора і солі лужного/лужноземельного металу, здатної *in situ* утворювати йодидні іони по суті в безводних умовах, з одержанням ангідриду карбонової кислоти, такого як оцтовий ангідрид, або суміші ангідриду карбонової кислоти і карбонової кислоти, такої як суміш оцтового ангідриду і оцтової кислоти.

Розчин каталізатора карбонілювання, передбачений для обробки відповідно до способу за даним винаходом, включає іридієвий каталізатор карбонілювання, родієвий каталізатор карбонілювання або їхню суміш. Прийнятні іридієві каталізатори карбонілювання описані, наприклад, в EP-A-0643034 і EP 0752406. Прийнятні родієві каталізатори карбонілювання описані, наприклад, в EP-A-0161874 і US 6211405.

Коли розчин каталізатора карбонілювання, оброблений у способі за даним винаходом, включає іридієвий каталізатор карбонілювання, те цей розчин каталізатора далі може включати один або декілька промоторів каталізаторів. Прийнятні промотори вибирають із рутенію, осмію і ренію, а в більш переважному варіанті вибирають із рутенію і осмію. Рутеній є найбільш переважним промотором. Приклади придатних промоторів описані, наприклад, в EP-A-0643034 і EP 0752406.

Реакційна суміш карбонілювання включає джерело лужного металу і/або лужноземельного металу, таке як солі, здатні *in situ* утворювати йодидні іони. Прийнятні солі включають йодиди лужних металів і лужноземельних металів і ацетати лужних металів і лужноземельних металів. У доцільному варіанті сіль лужного металу являє собою йодид літію, ацетат літію, йодид натрію або ацетат натрію. Прийнятними солями лужноземельних металів є йодиди або ацетати кальцію або магнію.

Розчин каталізатора карбонілювання може також включати неперетворений реагент карбонілювання, наприклад спирти, прості ефіри, галогеніди або їхні суміші. У доцільному варіанті такий реагент може включати спирти з C₁ по C₁₀, такі як метанол; діалкілові ефіри, у яких алкільні групи незалежно містять від 1 до 10 вуглецевих атомів, наприклад диметилловий ефір; алкілгалогеніди, що містять від 1 до 10 вуглецевих атомів, такі як метилйодид, і складні ефіри спиртів з C₁ по C₁₀ і карбонових кислот з C₂ по C₁₁, наприклад метилацетат. При одержанні карбонових кислот для простих

ефірів або складних ефірів як реагентів у якості співреагента потрібна вода. У переважному варіанті як реагенти використовують метанол і/або метилацетат.

Розчин каталізатора карбонілювання, оброблений у способі за даним винаходом, може також включати алкілгалогенідний співкаталізатор, такий як метилйодид.

У переважному варіанті концентрація алкілгалогенідного співкаталізатора, такого як метилйодид, у рідкій реакційній суміші карбонілювання знаходиться в інтервалі від 1 до 20мас.%, переважно від 2 до 16мас.%.

Крім того, розчин каталізатора карбонілювання може включати розчинник, сумісний із процесом карбонілювання, з якого дериватизують розчин каталізатора, що також сумісний з катіонообмінною смолою. Так, наприклад, коли одержувана карбонова кислота являє собою оцтову кислоту, розчинником може служити оцтова кислота.

Коли розчин каталізатора дериватизують із процесу карбонілювання при одержанні карбонових кислот, таких як оцтова кислота, розчин каталізатора може також включати воду. Вода може бути отримана в реакційній суміші карбонілювання *in situ*, наприклад внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Для максимізації стабільності каталітичної системи під час виділення одержуваної оцтової кислоти концентрацію води в технологічних потоках, що містять каталітичну систему, для повернення в реакційні зони карбонілювання в переважному варіанті підтримують на рівні щонайменше 0,5мас.%.

Карбоною кислотою може служити карбонова кислота, що містить від 1 до 10 вуглецевих атомів, що у переважному варіанті являє собою оцтову кислоту.

Процеси карбонілювання як правило проводять при температурі від 100 до 300°C і під підвищеним тиском (манометричний тиск від 15 до 200бар), при парціальному тиску монооксиду вуглецю від 2 до 30ат, їх можна проводити в одній або декількох реакційних зонах.

Спосіб за даним винаходом можна особливо застосовувати для видалення домішок кородуючих металів з розчину каталізатора карбонілювання, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, воду, оцтову кислоту, метилацетат, щонайменше один промотор, вибраний з рутенію, осмію і ренію, і лужний і/або лужноземельний метал.

Катіонообмінні смоли, прийнятні для застосування в способі за даним винаходом, можуть бути або сильнокислотного, або слабкокислотного типу і перебувати у формі лужного або лужноземельного металу. Прийнятний будь-який катіон лужного металу або лужноземельного металу за умови, що в складі солі лужного металу або лужноземельного металу, здатний утворювати йодидні іони, використовують відповідний катіон лужного металу або лужноземельного металу. У доцільному варіанті використовують катіонообмінну смолу в її літєвій, натрієвій, кальцієвій або магнієвій формі.

Смоли як сильнокислотного, так і слабокислотного типів є технічно доступними.

Доцільною смолою сильнокислотного типу може служити сульфований стирол-дивінілбензолний співполімер або полімер фенолоформальдегідної поліконденсації. Смолою слабокислотного типу може служити співполімер акрилової або метакрилової кислоти або ефірів, або відповідних нітрilів, або фенольна смола. У переважному варіанті смолу сильнокислотного типу для застосування при виконанні даного винаходу являє собою катіонообмінна смола.

Цією смолою може бути або смола макропористого типу, або смола гелевого типу. Катіонообмінну смолу можна перетворювати у форму її лужного/лужноземельного металу введенням смоли в контакт із розчином солі лужного/лужноземельного металу, таким як розчин ацетату або йодиду лужного металу, наприклад ацетату літію або натрію, або йодиду літію або натрію, або розчин йодидів або ацетатів лужноземельного металу, таких як ацетати або йодиди магнію або кальцію. Прийнятні методи в даній галузі техніки є добре відомими. Кількість солі лужного металу або лужноземельного металу, яку додають до смоли, повинна бути такою, щоб смола, яка насичує, мала ступінь насиченості своїх активних ділянок, які насичують лужний метал і/або лужноземельний метал, більше 0, але менше 100%. Для будь-якої даної смоли точний ступінь насичення цієї смоли, необхідний для збереження концентрації лужного/лужноземельного металу в розчині каталізатора, звичайно залежить від кількості лужного/лужноземельного металу, використовуваного в реакційному розчині карбонілювання, конкретного лужного металу або лужноземельного металу, що повинен бути уведений у смолу, оскільки різні метали звичайно мають різний ступінь спорідненості до смоли, об'ємної швидкості потоку через шар смоли і робочої температури шару смоли. У випадку процесу, який каталізується іридієм, у ході проведення якого концентрація літєвих іонів у реакторному розчині карбонілювання як правило становить від >0 до 150 част./млн, коли смола повинна перебувати у своїй літєвій формі, у доцільному варіанті смола містить від >0 до 60% своїх активних ділянок, які насичені літєвими іонами, зокрема від 30 до 55% своїх активних ділянок. У випадку процесу, який каталізується іридієм, при здійсненні якого концентрація натрієвих іонів у реакторному розчині карбонілювання становить від >0 до 500 част./млн, коли смола повинна знаходитися у своїй натрієвій формі, у доцільному варіанті смола містить від >0 до 60% своїх активних ділянок, які насичені натрієвими іонами, зокрема від 30 до 55% своїх активних ділянок.

Контактування катіонообмінної смоли у формі її лужного металу або лужноземельного металу з розчином каталізатора карбонілювання можна здійснювати із застосуванням будь-якого прийнятного звичайного методу і устаткування. Розчин каталізатора карбонілювання як правило пропускають через нерухомий шар смоли.

Об'ємна швидкість потоку розчину каталізатора через нерухомий шар смоли під час процесу

видалення кородуючого металу звичайно повинна бути такою, яка рекомендована виробником смоли, і як правило може становити до приблизно 20 об'ємів шару/год.

Процес контактування розчину каталізатора карбонілювання з катіонообмінною смолою у формі її лужного/лужноземельного металу можна проводити при будь-якій прийнятній температурі вище точки замерзання розчину каталізатора і нижче температури, при якій смола і/або розчин каталізатора проявляє небажане розкладання. Якщо процес протікає при температурі вище точки кипіння розчину каталізатора, тоді процес контактування варто проводити під тиском, який утримує розчин каталізатора в рідкій фазі. У доцільному варіанті температура процесу контактування може знаходитися в інтервалі від 0 до 110°C, зокрема від 10 до 100°C. Однак тиск не є вирішальною змінною. Звичайно процес контактування можна проводити під атмосферним тиском або тиском, який злегка перевищує атмосферний, але при необхідності тиски можуть перевищувати атмосферний або бути нижче за атмосферний.

Коли катіонообмінна смола у своїй формі лужного металу або лужноземельного металу досягає своєї місткості відносно домішок кородуючих металів, спочатку її можна промити рідиною, сумісною із процесами карбонілювання, наприклад карбоною кислотою, для видалення залишкового розчину каталізатора карбонілювання, а потім регенерувати. Катіонообмінна смола може бути регенерована за методами, рекомендованими виробниками для витиснення утримуваних домішок кородуючих металів. У доцільному варіанті для регенерування смоли може бути використаний розчин карбонової кислоти, такий як оцтова кислота, і ацетату лужного металу або лужноземельного металу, такого як ацетат літію, ацетат натрію і ацетат магнію.

Спосіб видалення домішки кородуючого металу за даним винаходом можна здійснювати у вигляді періодичного або у вигляді безперервного процесу, переважно у вигляді безперервного процесу. Передбачають, необов'язково, більше одного шару смоли, завдяки чому поки розчин каталізатора карбонілювання пропускають через один шар смоли, один або кілька інших шарів смоли піддають регенеруванню.

Спосіб за даним винаходом можна особливо застосовувати для видалення домішок кородуючих металів, таких як залізо, нікель, хром, марганець і молібден, переважно заліза і нікелю. Кожна домішка кородуючого металу може міститися в реакційній суміші карбонілювання в кількості до межі її розчинності. Це як правило може становити до 10000 мас. част./млн металу. Кількість кожного кородуючого металу, який видаляють з розчину каталізатора, звичайно залежить від вихідної концентрації кородуючого металу, ступеня насиченості смоли лужним металом або лужноземельним металом, здатності смоли і робочих умов, таких як швидкість потоку розчину каталізатора, суміші в реакторі і температури шару смоли.

Рідкофазну реакцію карбонілювання звичайно проводять в одній або декількох реакційних зонах.

Коли реакцією карбонілювання є карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного і її проводять у присутності іридієвого і/або родієвого каталізатора карбонілювання, солі лужного металу, здатної утворювати йодидні іони, метилйодидного співкаталізатора, необов'язкового промотору і води в обмеженій концентрації, продуктом звичайно є оцтова кислота. Одержувана сира оцтова кислота може бути виділена з реакційної зони поділом шляхом однократного рівноважного випару. Під час поділу однократним рівноважним випаром реакційну суміш карбонілювання направляють у зону однократного рівноважного випару через клапан однократного рівноважного випару. Зоною поділу однократним рівноважним випаром може служити посудина адіабатичного однократного рівноважного випару або вона може мати додатковий нагрівальний засіб. У зоні поділу однократним рівноважним випаром рідку фракцію, розчин каталізатора карбонілювання, що включає основну частину каталізатора і, якщо використовують, основну частину промотору, відокремлюють від парової фракції, що включає оцтову кислоту, здатний піддаватися карбонілюванню реагент, воду, метилйодидний співкаталізатор і нездатні конденсуватися гази, такі як азот, монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю; щонайменше частину розчину каталізатора карбонілювання повертають у реакційну зону, а парову фракцію направляють на одну або кілька стадій очищення, як це потрібно для виділення одержуваної оцтової кислоти.

Обробкою всього або частини розчину каталізатора карбонілювання відповідно до способу за даним винаходом може бути зменшене нагромадження домішок кородуючих металів у реакційній суміші карбонілювання. У переважному варіанті із зони поділу однократним рівноважним випаром видаляють спутний струмінь розчину каталізатора і обробляють у відповідності зі способом за даним винаходом для видалення домішок кородуючих металів і одержання розчину каталізатора, що має знижений вміст домішок кородуючих металів, що повертають у реактор карбонілювання.

Далі даний винахід проілюстрований тільки як приклади і з посиланням на наступні приклади.

Метод приготування 1: насичення смоли літієм

Розчин ацетату літію (приготовлений додаванням 460г LiOAc·2H₂O до 2,5кг (розчин оцтової кислоти/води 95/5мас.%) пропускали через шар, що містив 500мл попередньо просоченого продукту Amberlyst 15 при середньогодинній швидкості подачі рідини (СГШР) 4год⁻¹. Далі смолу промивали водою і сушили в сушильній шафі при 100°C протягом 24 годин. Насичена смола містила 2,6мас.% Li. Змішуванням між собою відповідних кількостей смоли, що містила 2,6мас.% літію з ненасиченим продуктом Amberlyst 15 готували смоли, насичені 0, 25, 50, 75 і 100% літію.

Насичення смоли магнієм

Метод приготування 1 повторювали, за винятком того, що для насичення смоли використали розчин ацетату магнію (480г Mg(OAc)₂ в 2,7кг розчину оцтової кислоти/води 95/5). Насичена смола містила 4,4мас.% Mg. Змішуванням між собою відповідних кількостей смоли, що містила 4,4мас.% магнію з ненасиченим продуктом Amberlyst 15 готували смоли, насичені 0, 25, 50, 75 і 100% магнію.

Приклади з 1 по 5

Розчин карбонілювання готували змішуванням 17,2кг оцтової кислоти, 1,0кг води, 1,6кг метилацетату, 200м йодметану, 1,9г ацетату заліза, 2,6г ацетату нікелю і 11,1г ацетату літію. Розчин прокачували через шар, що містив 100мл смоли, при 1,0л·год⁻¹. Після пропускання через шар 2, 4, 6, 8 і 10 об'ємів шару вихідного матеріалу відбирали проби і аналізували на вміст Li, Fe і Ni. Початкова концентрація Li, кородуючі метали і результати експериментів прикладів представлені в таблиці 1.

Приклади з 6 по 10

Експерименти прикладів з 1 по 5 повторювали, за винятком того, що при приготуванні розчину карбонілювання замість ацетату літію використали 23,0г ацетату магнію. Початкові концентрації металів і результати експериментів прикладів представлені в таблиці 2.

Таблиця 1

Приклад		1			2			3			4			5		
Вміст (%)		0			25			50			75			100		
Результати аналізу (част./млн.)		Li	Fe	Ni	Li	Fe	Ni	Li	Fe	Ni	Li	Fe	Ni	Li	Fe	Ni
Вихідний матеріал (част./млн.)		65	26	24	75	16	20	75	26	30	75	24	28	75	24	28
Об'єми шару	2	0	0	0	5	0	0	4	0	0	5	0	0	45	6	0
	4	0	0	0	1	0	0	1	0	0	2	0	0	65	18	0
	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	65	6	0
	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	8	0	75	14	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	80	8	0

Таблиця 2

Приклад	6			7			8			9			10		
Вміст (%)	0			25			50			75			100		
Результати аналізу (част./млн.)	Mg	Fe	Ni	Mg	Fe	Ni	Mg	Fe	Ni	Mg	Fe	Ni	Mg	Fe	Ni
Вихідний матеріал (част./млн.)	220	27	29	220	27	29	220	27	28	220	28	28	200	24	23
Об'єми шару	2	0	0	0	0	0	15	4	2	50	15	9	200	24	13
	4	0	0	0	10	6	25	8	5	125	20	15	180	26	19
	6	0	0	0	30	8	30	9	7	130	22	18	210	26	23
	8	0	0	0	40	10	50	14	10	160	23	20	220	28	23
	10	0	0	0	50	13	55	15	14	160	24	21	220	29	25

Результати, наведені в таблицях 1 і 2, показують, що коли смолу не насичують, лужний і лужноземельний метали видаляються повністю. Коли у смоли 100% її активних ділянок насичені лужним/лужноземельним металом, відбувається помітне елюювання металу зі смоли в розчин, завдяки чому підвищується концентрація лужного/лужноземельного металу. Однак проведенням процесу із частково насиченою смолою досягають помітного видалення кородуючого металу при одночасному по суті збереженні концентрації лужного/лужноземельного металу в розчині карбонілювання.

Приклади 11 і 12

У прикладі 12 відповідно до наведеного вище методу приготування 1 готували катіонообмінну смолу, 50% активних ділянок якої були насичені літієм. У порівняльному прикладі 11 використали смолу того ж типу, але без насичення літієм (тобто в її протонній формі). Розчин каталізатора, отриманий із зони однократного рівноважного випару реакційної системи оцтової кислоти, що включала оцтову кислоту, іридій, метилйодид, метилацетат, натрій, кородуючі метали і воду, пропускали через 30-мілілітровий об'єм шару кожної смоли при швидкості потоку 300мл·год⁻¹. Вплив шарів смоли на

концентрацію літію в реакторі продемонстровано на Фіг.1. Фіг.1 ясно показує, що у випадку порівняльної смоли (прикл.11) після 100 годин концентрація літію в реакторі ставала помітно зниженою, і було необхідно додавати літій. На противагу цьому результатом застосування частково насиченої смоли була фактична відсутність загальної зміни концентрації літію в реакторі.

Приклад 13

Готували суміш продуктів Amberjet 1500 і Amberjet 1200Na 50:50 (обидві -сильнокислотні смоли гелевого типу, технічно доступні у фірмі Rohm & Haas, причому смола Amberjet 1200Na на активних ділянках містила натрій). Розчин каталізатора, отриманий із зони однократного рівноважного випару реакційної системи оцтової кислоти, що включав оцтову кислоту, іридій, метилйодид, метилацетат, натрій, кородуючі метали і воду, пропускали через 30-мілілітровий об'єм шару смоли при швидкості потоку 300мл·год⁻¹. За 30 і 10 годин перед початком експерименту відбирали проби розчину каталізатора і аналізували з метою переконатися в стабільності концентрації натрію. Фіг.2 показує, що катіонообмінна смола, частково насичена натрієм, помітної зміни концентрації натрію в реакторі не викликає.



