

Даний винахід відноситься до галузі промислового виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату.

Більш конкретно, йдеться про спосіб безперервного виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату, в ході якого надзвичайно м'яким і регулярним способом змінюється склад каталітичної системи, що дозволяє в промисловому масштабі переходити від каталітичної системи на основі чистого родію до каталітичної системи на основі родію та іридію, і навіть на основі чистого іридію. При цьому виключається необхідність зупинки промислового агрегату з метою здійснити згадану заміну каталізатора.

Відомі численні промислові способи виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату в рідкій фазі під тиском із застосуванням гомогенної каталітичної системи.

Даний винахід відноситься, зокрема, до модифікації способів виробництва, при яких здійснюється початкове карбонілювання метанолу або будь-якої похідної метанолу, що піддається карбонілюванню, за наявності каталізатора на основі родію.

Винаходи Paulik та ін., що лежать в основі так званої технології або способу "Монсанта" ("Monsanto"), описують карбонілювання реагентів у рідкій або газоподібній фазі за допомогою гомогенного або гетерогенного каталізу, відповідно, родієм [Патент США №3769329] або іридієм [Патент США №3772380]. При цій технології реактиви являють собою спирти ROH, прості ефіри R'-O-R', складні ефіри R'C(O)OR' і галогеніди R-X, у яких загальне число вуглецевих атомів менше або дорівнює 20. Реакція карбонілювання здійснюється за наявності одного з цих реактивів, моноокису вуглецю (парціальний тиск CO між 1 і 15000 фунтів на квадратний дюйм), каталітичної системи, що включає родій або іридій, за наявності галогенованого промотору і води при температурі від 50°C до 300°C.

Першими були розроблені способи карбонілювання, що каталізуються сполукою родію за наявності галогеніду метилу як співкаталізатора, переважно, йодистого метилу. Ці способи систематично поліпшувалися з метою підвищення швидкості реакції (а отже, і продуктивності процесу), зменшення утворення домішок, збільшення стабільності каталізатора в розчині, а також з метою скорочення витрат виробництва.

Зокрема, стало можливим досягти зменшення вмісту води за допомогою додавання в реакційне середовище значних кількостей іонів йоду (понад 0,3моль/л, [патент Франції №2551434]) і/або за допомогою підтримання заданих концентрацій компонентів цього реакційного середовища [EP0161874 і EP0250189].

Дослідження, здійснені останнім часом з метою заміни родію на іридій, знайшли вихід у нових виробничих процесах, так званих процесах із низьким умістом води, що каталізуються тільки іридієм [EP0618184, EP0616997, EP0786447] або іридієм із домішкою спільно доданих прискорювачів каталізу, головним чином рутенію, осмію або ренію [EP0643034, EP0728729, EP0752406].

Зазвичай ці різноманітні способи карбонілювання в рідкій фазі з гомогенним каталізом здійснюються в установці, що включає три різних зони. В першій зоні, названій зоною реакції, під тиском і при одночасному введенні обох реактивів, здійснюється реакція карбонілювання моноокису вуглецю метанолу або якоїсь похідної метанолу, що піддається карбонілюванню. В реакційному середовищі підтримується заданий склад за допомогою підведення обох зазначених реагентів і рециркуляції потоків, що їх відводять з другої і третьої зон. У другій зоні, названій зоною випаровування, або зоною закипання, реакційне середовище частково випаровується при більш низькому тиску, ніж у першій реакційній зоні; розрідження здійснюється з підведенням тепла або без такого. Фракція, що випаровується, головним чином складається з реагентів, що не вступили в реакцію, води, йодистого метилу, метилацетату й оцтової кислоти, направляється до третьої зони, зони розділення за допомогою перегонки й очищення утворюваних продуктів: оцтової кислоти і/або метилацетату. Фракція, яка не випарувалася та виходить з зони закипання (№2) та яка переважно складається з оцтової кислоти і каталізатора, повторно використовується в реакційній зоні (№1). Третя зона, що звичайно складається з трьох дистиляційних колонок, дозволяє розділити різні складові, повторно використовувати ті з них, які потрібні для здійснення реакції, й одержати оцтову кислоту і/або метилацетат в очищеному вигляді. Крім того, установки відповідно до згаданих способів включають зону обробки газів і/або витяжні труби. За додатковими даними можна звернутися [до статті: M.J.Howard et al. - Catalysis today, т.18 (1993), стор.325-354].

Останнім часом були описані способи карбонілювання з використанням каталітичних систем, що складаються одночасно з родію та іридію.

[Патент EP0618183], присвячений карбонілюванню спиртів або їхніх похідних, демонструє синергічність каталітичної системи, складеної одночасно з родію та іридію, стосовно каталітичних систем, що складаються з одного металу, родію або іридію. Зазначений спосіб здійснюється при низьких концентраціях стабілізатора каталізаторів, наприклад розчинних йодистих солей (від 0 до 5%, переважно від 0 до 2%), і навіть за відсутності таких сполук.

Розчинні йодисті солі являють собою йодиди лужних і лужноземельних металів і четвертинні йодиди амонію або фосфонію.

[Патент Франції 2750984] представляють спосіб підвищення повноти використання моноокису вуглецю за допомогою введення другого реактора карбонілювання, розташованого між першою зоною (основний реактор) і другою зоною - зоною випаровування (закипання); каталітична система при цьому складається з іридію, за необхідністю в поєднанні з родієм.

[Патент Франції 2750985] стосується карбонілювання метанолу і пропонує спосіб стабілізації каталітичної системи, складеної з розчинних комплексів іридію та родію, який полягає у підтримванні концентрації води вище 0,5% у рідкій фракції, що не випаровується, в другій зоні - зоні випаровування (закипання), яка використовується повторно в першій зоні - зоні реакції.

[В публікації міжнародної заявки WO 00/27785] продемонстрована синергічність каталітичної системи, складеної з іридію і платини і, в разі потреби, родію, стосовно каталітичних систем, складених тільки з одного металу. Ця заявка передбачає підтримання молярного співвідношення між введеними розчинними йодистими солями та іридієм у значенні менше 10.

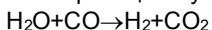
[Міжнародна публікація WO 00/78700] стосується виробництва оцтової кислоти за допомогою реакцій ізомеризації метилформіату й одночасно карбонілювання метанолу за наявності іридію й, у разі потреби,

родію. В цій заявці пропонується стабілізувати каталітичну систему за допомогою підтримування концентрації формільних радикалів (метил форміат + мурашина кислота) вище 1% у фракції, що не випаровується, з другої зони (зони випаровування). Пропонується також підтримувати в цьому середовищі йодиди в розчинній іонній формі, без вказівки на область їхніх концентрацій.

[Міжнародна публікація WO 00/24701] представляє карбонілювання метанолу за допомогою каталітичної системи, складеної одночасно з родію та іридію за наявності іонів йоду як стабілізаторів/ спільно введених прискорювачів каталізу (співініціаторів зазначених каталізаторів). Склад реакційного середовища підтримується постійним: вода <14% (переважно від 0,1% до 8%); йодистого метилу від 5% до 30%; метилацетату від 0,5% до 30%; йодистих солей від 2% до 20% (переважно - йодистий літій); каталізаторів від 100 до 5000 промілей (мільйонних часток, ppm) на кожний метал; окрім того, каталітична система може включати в себе сіль перехідного металу, переважно рутенію.

Згадані патенти і заявки на патенти описують реакційні середовища для карбонілювання на основі каталітичної системи, складеної одночасно з родію та іридію, вміст яких оптимізовано з метою досягнення результатів, очікуваних у цих винаходах. Жоден з цих документів не вказує і не рекомендує способу переходу від каталітичної системи, складеної тільки з родію, до каталітичної системи, основаної на суміші каталізаторів родій + іридій.

Крім того, відомо, що при такій заміні необхідно брати до уваги ту роль, яку відіграють метали корозії, звичайно і постійно наявні в реакційних середовищах карбонілювання (залізо, нікель, хром, молібден, вольфрам, цирконій і будь-який інший метал, що бере участь у корозії промислового устаткування; ці метали можуть рециркулювати в реакторі в процесі роботи). Переважно, як зазначено, зокрема, [в патенті Франції №2551434], вони розглядаються як абсолютно шкідливі для каталізу на чистому родії, оскільки вони прискорюють реакцію конверсії, або реакцію газу у воді (скорочено позначену також WGSР - Water Gas Shift Reaction - реакція зсуву вода-газ):



Стосуючись все того ж каталізу на чистому родії, більш спеціалізований [винахід EP0384652] передбачає видалення заліза й нікелю, залишаючи тільки метали побічної підгрупи шостої групи (Mo, W, Cr), що позитивно впливають на швидкість карбонілювання, а отже, і на продуктивність процесу. Один з варіантів полягає в додаванні зазначених металів корозії побічної підгрупи шостої групи в реакційне середовище для карбонілювання.

Навпаки, при каталізі чистим іридієм, проблема металів корозії виявляється простішою: слід обмежити їхню концентрацію в реакційному середовищі декількома сотнями мільйонних часток (ppm) [патент Франції 2750984], навіть величиною нижче 200 мільйонних часток [публікації міжнародних заявок WO 00/27785 і WO 00/78700] з метою обмеження:

- з одного боку, реакції газу у воді, як у випадку з родієм;
- з іншого боку, концентрації іонів йоду, розцінюваних як каталітична отрута для реакції карбонілювання, каталізованої іридієм. Дійсно, іони йоду, що мають різне походження, частково виводяться зі сфери реакції в солі, що являють собою йодиди металів корозії. [В патенті Франції №2750984 і заявці WO 00/27785] пропонується підтримувати молярне співвідношення між іонами йоду та іридієм у значенні нижчому за 10.

Як випливає з викладеного вище, беручи одночасно до уваги різноманітний, залежно від каталітичної системи, вплив як концентрації металів корозії, так і концентрації іонів йоду, в різних способах безперервного виробництва оцтової кислоти за допомогою карбонілювання метанолу або якоїсь із його похідних, що піддаються карбонілюванню, єдиним рішенням, яке розглядалося фахівцями до цього дня за потреби замінити каталізатор і перейти від каталітичної системи на основі тільки родію до каталітичної системи на і основі родію, суттєво збагаченого іридієм, або тільки іридію, було зупинити установку з метою змінити реакційне середовище таким, зокрема, чином, щоб відкоригувати концентрацію металів корозії і йодидів до величин, які б не порушували нормального функціонування процесу при новій каталітичній системі.

В той же час, у супереч будь-яким сподіванням, автори даного винаходу показали тепер, що можна, не зупиняючи виробництва, змінювати склад каталізатора, додаючи в регулярній і зростаючій кількості каталізатор на основі іридію до реакційного середовища, в якому відбувається карбонілювання, спочатку каталізоване за допомогою каталізатора на основі родію, і яке має класичний склад, відомий згідно з технологією Монсанто, тобто в реакційному середовищі, що містить принаймні 14% води, не більше 15% йодидів, не більше 2% метилацетату і декілька сот мільйонних часток родію, за наявності декількох тисяч мільйонних часток металів корозії, решта - оцтова кислота.

Таким чином, даним винаходом пропонується видозмінювати (модифікувати) каталітичну систему при традиційному промисловому способі виробництва оцтової кислоти, так званому способі Монсанто, що використовує в якості каталізатора родій, за допомогою заміни, принаймні часткової, родію на іридій, причому видозміна каталітичної системи здійснюється:

- без припинення процесу з метою здійснення заміни каталітичної системи, основаної тільки на родії, на систему родій + іридій,
- без глибокої зміни складу реакційного середовища, зокрема, вмісту в ньому природним чином наявних іонів йоду і металів корозії,
- без спотворення стабільності каталітичної системи,
- при зберіганні і навіть при збільшенні швидкості карбонілювання, а отже, й продуктивності процесу,
- при скороченні витрат виробництва за допомогою зменшення вмісту води в реакційному середовищі, що дозволяє заощадити енергію при перегонці.

Інші переваги будуть виразніше виявлені при прочитанні нижченаведеного докладного опису.

Виявилось, зокрема, що видозміна каталітичної системи може бути здійснена надзвичайно м'яким способом і без припинення виробничого процесу, що являє собою перевагу економічного порядку, оскільки дозволяє уникнути повного припинення виробничого процесу з метою заміни реакційного середовища. Більш того, в ході такої видозміни каталітичної системи за допомогою збагачення її іридієм

виявилося можливим суттєво знизити вміст води, що являє собою другу перевагу економічного порядку, яким відрізняється спосіб згідно з даним винаходом. Крім того, ця зміна вмісту води в реакційному середовищі дозволяє розглядати в промислових масштабах питання про здійснення, одночасно з початковим карбонілюванням, реакції ізомеризації метилформіату, яка також приводить до утворення оцтової кислоти і/або метилацетату; можна навіть обмежитися при виробництві оцтової кислоти і/або метилацетату винятково виробництвом, оснований на реакції ізомеризації метилформіату, причому всі зазначені зміни можуть здійснюватися без припинення виробничого процесу, в чому полягає суттєва економічна вигода.

Таким чином, даний винахід, відповідно до однієї з його істотних особливостей, відноситься до способу безперервного виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату, який відрізняється тим, що, виходячи з безперервного виробничого процесу, названого вихідним, карбонілювання метанолу або будь-якої похідної метанолу, що піддається карбонілюванню, як-от диметилловий ефір, галогеніди метилу або метилацетат, у гомогенній рідкій фазі під тиском монооксиду вуглецю, за наявності каталітичної системи, що включає гомогенний каталізатор на основі родію і галогенований промотор, а також за наявності в реакційному середовищі води в концентрації, більшій або рівній 14%, у процесі безперервної роботи виробничої установки здійснюється поступове перетворення складу зазначеного гомогенного каталізатора за допомогою ряду послідовних додавань сполуки іридію.

Таким чином, спосіб згідно з даним винаходом полягає у послідовній, поступовій зміні складу каталітичної системи, виходячи з виробничого процесу, названого вихідним, що є похідним від способу Монсанто, тобто способу, відповідно до якого оцтова кислота і/або метилацетат виробляються в безперервному процесі за допомогою карбонілювання метанолу або певної похідної метанолу, що піддається карбонілюванню, в рідкій фазі під тиском за наявності гомогенного каталізатора, що містить родій.

Спосіб відповідно до даного винаходу включає, таким чином, один істотний етап, називаний в подальшому "фаза перетворення", в процесі якого каталітична система перетворюється за допомогою додавання сполуки на основі іридію без зупинення виробництва, тобто без зупинки промислової установки, обминаючи необхідність спорожнити останню, обминаючи необхідність промивати, чистити її або обробляти яким-небудь чином з метою здійснення заміни каталітичної системи.

Як було зазначено раніше, спосіб згідно з винаходом має додаток до будь-якого вихідного способу, похідного від способу Монсанто, що спочатку функціонує з використанням каталітичної системи, яка включає гомогенний каталізатор на основі родію і гомогенний промотор, який, зокрема, може являти собою йодистий метил.

Ця вихідна система, як і будь-яка система типу Монсанто, діє з реакційним середовищем, вміст води в якій більший або дорівнює 14%.

Фаза перетворення в спосіб відповідно до даного винаходу може бути розподілена в часі, й терміни цього розподілу можуть бути різними, залежно від кінцевої, очікуваної каталітичної системи, і в середньому можуть складати від декількох місяців до приблизно 5 років.

Завершення фази перетворення в спосіб відповідно до даного винаходу дозволяє перейти від системи, каталізованої тільки родієм, до системи, каталізованої за допомогою гомогенного каталізатора, оснований на суміші родію з іридієм і навіть до системи, каталізованої тільки іридієм.

Завершення фази перетворення відповідно до даного способу може бути легко визначене фахівцем як за орієнтовними аналізами, на кшталт таких, що наведені в розділі "Опис прикладів здійснення винаходу" даного документа, так і за результатами, отриманими в ході фази перетворення, і за поліпшенням як продуктивності, так і кінетики процесу виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату.

Таким чином, після фази перетворення можна безпосередньо продовжувати безперервне виробництво оцтової кислоти і/або метилацетату, підтримуючи склад каталітичної системи таким, яким він став по закінченні фази перетворення. Ця нова фаза буде іменуватися надалі як фаза стабілізації.

В цій фазі, що йде за фазою перетворення, концентрації родію та іридію в реакційному середовищі підтримуються, як і звичайно в аналізованій сфері діяльності, за допомогою додавання сполук родію і/або сполук іридію з метою компенсувати втрати каталізатора в ході процесів, що відбуваються при безперервному виробництві, зокрема втрати, викликані можливою втратою каталізатора, якої важко уникнути, незважаючи на різного роду рециркуляцію, здійснювану в ході виробничого процесу.

Звичайно в процесі карбонілювання, каталізованому тільки родієм (або тільки іридієм), каталітична активність у реакційній зоні підтримується і регулюється за допомогою більш-менш частого додавання родію (або іридію). Таке додавання призначене, зокрема, для підтримування на одному рівні концентрації активного каталізатора в реакційному середовищі за допомогою надолуження втрат каталізатора, що виникають в результаті випадіння його в осад (неактивний каталізатор) або в результаті захоплення його бульбашками пару в ході випаровування і перегонки, що здійснюються в зонах закипання і перегонки/очищення.

У випадку даного винаходу будь-яке додавання сполук іридію в ході фази перетворення може бути здійснене різним чином, зокрема, воно може здійснюватися регулярним або нерегулярним чином, безперервно або окремими порціями, але в будь-якому випадку без зупинення виробництва.

Згідно з одним із варіантів здійснення даного винаходу, додавання здійснюється у вигляді попередньо розчиненого (солюбілізованого) іридію, зокрема, в формі іридію, розчиненого (солюбілізованого) в будь-якому розчині, сумісному з реакційним середовищем. Цей варіант вигідно відрізняється тим, що легко може бути здійснений на виробництві. Розчин може бути виготовлений з твердих сполук, звичайно використовуваних у процесах, каталізованих іридієм (метал, окиси або гідроокиси, комплексні солі тощо). Така солюбілізація (розчинення) може здійснюватися всіма можливими способами, відомими фахівцям, відповідно до технологічних умов, зокрема, із застосуванням методів, описаних у патентах EP0657386 і EP0737103, що пропонують способи приготування каталітичних розчинів, що безпосередньо можуть бути введені і використані в реакціях карбонілювання.

В цілому, кращими є способи переведення іридію в розчинний стан, сумісні з промисловими установками, використовуваними у звичайних способах карбонілювання для переведення родію в розчинний стан.

Відповідно до іншого варіанта, сполука іридію може бути введена в формі твердої похідної іридію, що розчиняється безпосередньо в реакційному середовищі (in situ).

В такому випадку похідна іридію вводиться безпосередньо в реактор, і розчинення, а також синтез каталітично активних одиниць здійснюються в реакційному середовищі при галогенованому промоторі, зокрема, йодистого метилу, і під тиском монооксиду вуглецю.

В будь-якому випадку результатом є реакція карбонілювання, каталізована сумішшю родію та іридію, концентрації яких у реакційному середовищі в будь-який момент можуть бути відрегульовані за допомогою додавання родію або іридію, або їх обох разом.

Таким чином, як показано раніше, введення сполуки іридію в реакційне середовище може здійснюватися в різних фізичних формах.

Воно також може бути здійснене в різних варіантах.

Відповідно до першого варіанта, більш-менш часте додавання родію, здійснене у вихідному процесі, може легко бути замінено відповідним додаванням іридію під час всієї фази перетворення.

Таким чином, відповідно до цього варіанта, додавання сполук іридію здійснюється так, щоб надолужити втрати родію за допомогою заміни родію, що втрачається, на іридій.

Відповідно до іншого варіанта, додавання сполук іридію здійснюється безперервно.

У відповідності ще з одним варіантом, додавання іридію здійснюється дискретно.

Як показано раніше, в усіх випадках орієнтовні аналізи і контроль як кінетики реакції, так і продуктивності системи, дозволяють визначити завершення фази перетворення і перехід до фази стабілізації каталітичної системи на рівні певного молярного співвідношення Ir/Rh.

У різних варіантах введення сполуки іридію, як тільки досягнуті бажані пропорції в каталітичній системі, можна підтримувати або регулювати концентрації родію та іридію в реакційному середовищі за допомогою додавання сполук родію і/або іридію.

Відповідно до одного з варіантів винаходу, що має особливі переваги, в разі необхідності одночасного додавання і родію, й іридію, для підтримки і/або коригування концентрації родію та іридію в реакційному середовищі, здійснюється одночасне введення обох цих каталітичних металів у формі попередньо виготовленого розчину, що їх містить. Така методика має багато переваг і, зокрема, ту перевагу, що вона сприяє спрощенню технологічної операції і скороченню витрат, оскільки дозволяє уникнути окремого виготовлення обох каталітичних розчинів і окремого їхнього введення в реакційне середовище, дозволяючи здійснити введення одночасно і родію, й іридію.

Каталітичний розчин може бути виготовлений будь-яким способом, що дозволяє здійснити одночасне додавання родію та іридію в формі каталітичного розчину, в якому розчинення родію та іридію здійснене спільно й одночасно, виходячи зі сполук родію та іридію.

З прикладів, наведених авторами даного винаходу, впливає, що одночасне розчинення родію та іридію, зокрема, в формі йодистого родію і йодистого іридію, може бути здійснене у звичайних умовах, на кшталт тих, що прописані в способі Монсанто тільки для йодистого родію.

В цілому, як у фазі перетворення, так і в фазі стабілізації каталітичної системи, в реакційному середовищі переважно підтримується молярна концентрація родію між 0,1 і 50 ммоль/л, а молярна концентрація іридію між 0,1 і 25 ммоль/л.

Крім того, атомне співвідношення іридій/родій переважно підтримується в значенні між 1/99 і 99/1.

Можливо також, як показано раніше, продовжувати додавання сполуки іридію в фазі перетворення аж до того стану, коли іридій стане єдиним металом у гомогенній каталітичній системі.

Спосіб відповідно до даного винаходу особливо відноситься до технологічних процесів безперервного виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату, здійснюваних на установці, що включає зону реакції (зону I), де величина підтримуваної температури знаходиться в межах між 150°C і 250°C, а загальний тиск знаходиться в межах між 5×10^5 Па і 200×10^5 Па; зону закипання (зону II), в якій продукти, що виходять із зони реакції (зони I), частково випаровуються при тиску більш низькому, ніж тиск, що має місце в зоні I (зоні реакції); при цьому фракція, що не випарувалася, на виході з зони II (зони закипання) рециркулює до зони I (зоні реакції), а випарувана фракція очищається в зоні III - зоні поділу за допомогою перегонки й очищення утворених оцтової кислоти, і/або метилацетату.

Введення у сферу реакції сполук іридію, в будь-якій фізичній формі, може бути здійснено різним чином, як показано раніше, а також у різних ділянках виробничої установки, на кшталт таких, що описані вище, наприклад, у три основні зони.

Відповідно до одного з варіантів, сполуки іридію, у твердому вигляді або у вигляді розчину, можуть бути введені безпосередньо в реакційне середовище зони I (зони реакції) або у фракцію, що не випарувалася, із зони II (зони закипання), або в канал рециркулювання цієї фракції, що не випарувалася, із зони II у зону I, причому останній варіант є кращим.

Таким чином, сполуки іридію можуть бути введені або безпосередньо в реакційне середовище зони I, або ж у потік рециркуляції із зон II або III у напрямку до зони I (зоні реакції).

Як показано раніше, немає необхідності (крім як за звичаєм практикою) видаляти метали корозії для здійснення добавок іридію.

Технічні умови до звичайних технологічних процесів установлюють, що вміст металів корозії в реакційному середовищі не повинен перевищувати величини 5000 мг/кг (ppm, проміль, мільйонних часток).

Ця умова може бути збережена й у випадку додавання іридію, а отже, для проведення процесу карбонілювання під час всієї фази перетворення, а також й під час всієї фази стабілізації.

Підтримування цієї концентрації металів корозії в значенні, меншому або рівному 5000 мг/кг, може здійснюватися всіма звичайними способами, відомими фахівцям і вже широко застосовуваними в каталітичних процесах на основі тільки родію або тільки іридію:

- селективна преципітація,
- рідинно-рідинна екстракція,

- обробка іонообмінною смолою,
- осмос,
- обробка за допомогою селективної мембрани тощо.

Як уже було показано раніше, крім технічного і практичного значення, даний винахід супроводжується економією і зниженням витрат у порівнянні з класичним способом, який полягає в припиненні виробництва з метою випорожнення установки, видалення реакційного середовища на основі родію та заміни його іншим реакційним середовищем, оснований на парі родій + іридій або тільки на іридії.

Це дозволяє уникнути виробничих втрат під час зупинки агрегату, втрат або ускладнень, пов'язаних із заміною родію, ускладнень при перезапуску установки, пов'язаних з тим, що специфіка роботи нової установки, що функціонує на змішаній каталітичній системі на основі іридію і родію, відрізняється від специфіки роботи старої установки, що працювала тільки на родії.

Як було показано раніше, іншою перевагою даного винаходу, що становить особливий інтерес, є те, що він дозволяє скоротити вміст води в реакційному середовищі нижче звичайних значень, що складають 14% стосовно маси реакційного середовища, як тільки здійснене додавання іридію.

Такий вміст води може бути знижений до значень нижче 5% без спотворення показників процесу карбонілювання, каталізованого сумішшю родій + іридій, що являє собою додаткову вигоду.

Справді, фахівцям добре відомо, що швидкість карбонілювання зростає з підвищенням вмісту води у звичайному реакційному середовищі, каталізованому тільки родієм. Швидкість карбонілювання досягає максимуму при значеннях концентрації води порядку 14%-15% (10ммоль/л), як це вказано [в патенті EP 0055618 і публікації HJORTKJAER, JENSEN, - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1977, том 16, №4, стор.281-285], і залишається постійною навіть при вмісті води понад 14%-15%. Виявлена завдяки даному винаходу можливість скоротити вміст води у випадку каталітичної системи на основі родію з іридієм, при зберіганні тієї самої швидкості карбонілювання, що досягається з родієм при 14% води, дозволяє значною мірою скоротити енергетичні витрати на видалення води в зоні III - зоні поділу/перегонки/ очищення, здійснених оцтовою кислотою і/або метилацетатом.

Додатковою перевагою, що впливає з можливості знизити вміст води в реакційному середовищі і, зокрема, з можливості знизити його до величини нижче 5мас.% у відношенні до маси цього реакційного середовища, є те, що все це дозволяє передбачити додаткове виробництво оцтової кислоти і/або метилацетату в ході одночасної реакції ізомеризації метилформіату під тиском моноокису вуглецю, на додаток до карбонілювання метанолу. Це дозволяє, зокрема, підвищити виробництво оцтової кислоти в існуючій установці без додаткової потреби в моноокисі вуглецю й досягти суттєвої економії енергії в ході етапів перегонки.

Таким чином, як тільки значення концентрації води в реакційному середовищі опуститься нижче величини, меншої або рівної 5мас.% у відношенні до маси реакційного середовища, можна легко ввести метил форміат в реакційне середовище і здійснювати одночасно реакції карбонілювання метанолу або його похідної, що піддається карбонілюванню, й ізомеризації метилформіату під тиском моноокису вуглецю, як це впливає з публікації [міжнародної заявки на патент WO 97/35828].

За цих умов стає також можливим поступово зупинити введення в реакційне середовище метанолу або похідної метанолу, що піддається карбонілюванню, з тим, щоб перейти до системи, що функціонує тільки на ізомеризації метилформіату під тиском моноокису вуглецю, як це впливає з публікації [міжнародної заявки на патент WO 97/35829].

Нарешті, виявилось, що якщо каталітична система, спочатку основана на родії, змінена відповідно до даного винаходу, тобто в надзвичайно м'яких умовах перетворена на каталітичну систему на основі суміші родію з іридієм і навіть на каталітичну систему, що складається винятково з іридію, можливе подальше перетворення цієї каталітичної системи з метою поступового введення сполуки платини, таким чином, щоб поступово перейти до процесу виробництва оцтової кислоти і/або метилацетату за наявності гомогенного каталізатора, складеного з іридію і платини в пропорціях, що дозволяють одержати переваги, [описані в заявці на патент WO 00/27785]. У такому випадку, концентрація платини переважно підтримується в значенні між 1 і 25ммоль на літр реакційного середовища.

Були здійснені серії досліджень штучних розчинів (відтворене реакційне середовище карбонілювання) і реального промислового реакційного середовища карбонілювання (50-мілілітрові проби, взяті безпосередньо з реактора карбонілювання, із зони I (зони реакції)), цілком ідентичні всередині кожної серії, за винятком складу каталітичної системи і/або концентрації металів корозії і/або концентрації води.

Якщо не вказане інше, кількості каталізатора (Rh або Ir) позначені [Rh] або [Ir] і виражені в мілімолях (ммоль).

Результати цих різних серій дослідів представлені для кожного дослід у вигляді швидкості карбонілювання, розрахованої як спожиття CO, виміряне через 10 хвилин реакції ($V_{carb} 10'$), відповідне до кількості утворених ацетильних радикалів (оцтова кислота+ метилацетат). V_{carb} виражена в молях на літр остаточного реакційного середовища на годину= моль/(л·год.).

Стабільність каталітичної системи оцінювалася за допомогою спостереження за остаточною реакційною масою - після охолодження до температури навколишнього середовища і дегазування до атмосферного тиску - на предмет наявності або відсутності металевих відкладень або металевої черні.

1. Типові робочі режими

1.1 Робочий режим для штучних розчинів

- Приготування каталітичного розчину:

В автоклав на 100мл у Hastelloy® B2 вводиться йодистий родій, йодистий іридій, метали корозії, 9г чистої оцтової кислоти і 3г води. В автоклаві встановлюється абсолютний тиск CO, рівний 5 бар ($5 \cdot 10^5$ Па) при температурі навколишнього середовища. Температура підвищується до 190°C, для чого потрібно близько 1 год., і середовище витримується протягом 10 хвилин при 190°C при самовстановленому тиску, (10бар, що відповідає $10 \cdot 10^5$ Па).

- Реакція карбонілювання (здійснювана безпосередньо за цим).

За допомогою резервуара, що розміщується під автоклавом, під тиском CO вприскується суміш, що складається з води, йодистого метилу, метилацетату, оцтової кислоти і метанолу. Склад реакційного середовища без метанолу такий: води 14%, йодистого метилу 9%, метилацетату 2%, родію, іридію, металів корозії - відповідно до вимог експерименту, оцтової кислоти - до 100%. Маса штучного реакційного середовища без метанолу складає приблизно 56-57г, а метанолу додається 10% від цієї маси, що становить 5,6г.

Температура знову підвищується до 190°C, і реакція карбонілювання здійснюється при абсолютному тиску 30бар ($30 \cdot 10^5$ Па), установленому за допомогою нагнітання CO при $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$ протягом 10 хвилин. Потім автоклав охолоджується, спорожнюється, і встановлюється наявність або відсутність металевих відкладень.

- Представлення даних у таблицях.

Концентрації каталізаторів, родію та іридію, виражені в мілімолях відповідного металу в реакційному середовищі даного досліді.

Метали корозії [MetCor] вводяться у формі йодиду металу або карбонілу металу; загальна концентрація виражена в мг/кг (ppm) у відношенні до маси реакційного середовища без метанолу (56-57г). Масова частка металів корозії така:

Заліза: 20%; нікелю: 30%; хрому: 20%; молібдену: 30%.

1.2 Робочий режим для промислового реакційного середовища

- Приготування реакційного середовища карбонілювання.

Проби по 50мл збиралися в герметичні флакони через аналітичний забірник промислового реактора карбонілювання метанолу каталізом тільки на родії і зберігалися в темному місці при температурі навколишнього середовища. Аналітичний забірник розташований на трубопроводі, що зв'язує реактор - зону I - із випарником - зоною II - біля реактора; забір проб здійснювався герметично за допомогою системи DOPAK®. 50мл реакційного середовища вводилося у автоклав на 100мл у Hastelloy B2 (це складало приблизно 56-57г).

Промислове реакційне середовище має такий склад: води 14%, йодистого метилу 9%, метилацетату 2%, родію 600мг/кг, металів корозії (природно наявних у промисловому реакційному середовищі в результаті корозії матеріалів, з яких складається промислове устаткування) 5000мг/кг (заліза 1000, нікелю 1500, хрому 1000, молібдену 1500мг/кг), оцтової кислоти – до 100%. Залежно від проведеного досліді, вводиться йодистий іридій.

Автоклав закривається, і в ньому встановлюється абсолютний тиск CO, рівний 5бар ($5 \cdot 10^5$ Па), при температурі навколишнього середовища.

Суміш нагрівається до 190°C при самовстановленому тиску (10бар, що відповідає $10 \cdot 10^5$ Па), для чого потрібно приблизно 1 год., і витримується протягом 10 хвилин при 190°C. Потім за допомогою резервуара під тиском CO додається приблизно 5,6г метанолу (що складає приблизно 10% від маси реакційної суміші). Суміш нагрівається до 190°C, і реакція карбонілювання здійснюється при абсолютному тиску 30бар ($30 \cdot 10^5$ Па), встановленому за допомогою нагнітання CO, при $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$ протягом 10 хвилин. Потім автоклав охолоджується, спорожняється, після чого встановлюється наявність або відсутність металевих відкладень.

Представлення даних у таблицях (див. вище, §1.1).

2. Експерименти зі штучними розчинами

2.1 Нульова концентрація металів корозії

Ці досліді здійснювалися із застосуванням типового робочого режиму, представленого в § 1.1.

Ці досліді, здійснені за відсутності металів корозії ([MetCor]=0), слід розцінювати як порівняльні експерименти, призначені служити точкою відліку в таких експериментах, де [MetCor]>0. Проте ці експерименти показують вплив зростаючих добавок іридію від 0 до 0,8ммоль при постійній концентрації родію, рівній 0,33-0,34ммоль. Швидкість карбонілювання, постійна при молярних співвідношеннях Rh/Ir від 100/0 до 70/30 і яка складає 5-6ммоль/л-год.,

підвищується потім до 7,5 і 10ммоль/л-год. при молярних співвідношеннях Rh/Ir, рівних 50/50 і 30/70.

Досліді за наявності суміші родію з іридієм показують дуже гарну стабільність каталітичної системи - відсутність металевих відкладень - на протигагу дослідіам, проведеним тільки з родієм.

Умови і результати зведені в Таблицю 1, представлену в додатку.

2.2 Концентрація металів корозії від 0 до 4000мг/кг

Ці досліді здійснені відповідно до типового робочого режиму, представленого в § 1.1.

Для кожного молярного відношення родію до іридію між 100/0 і 30/70 концентрація металів корозії вивчалася в інтервалі від 0 до 4000мг/кг.

Сукупність умов і результатів проведених дослідіів зведені в Таблицю 2, представлену в додатку.

Всі досліді, проведені при нульовій концентрації металів корозії, наведені для порівняння.

2.2.1 Досліді при постійній концентрації родію і змінній концентрації іридію

- Молярне співвідношення Rh/Ir=100/0; [Rh]=0,33-0,34ммоль, [Ir]=0.

Порівняльні досліді, поза областю винаходу, оскільки концентрація іридію дорівнює нулю; наведені для зразка.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=90/10; [Rh]=0,33-0,34ммоль; [Ir] \sim 0,04ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=80/20; [Rh]=0,33-0,34ммоль; [Ir] \sim 0,08-0,09ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=70/30; [Rh]=0,33-0,34ммоль; [Ir] \sim 0,14ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=50/50; [Rh]=0,33-0,34ммоль; [Ir] \sim 0,33ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=30/70; [Rh]=0,33-0,34ммоль; [Ir] \sim 0,8ммоль.

З усіх цих дослідіів можна зробити такий висновок:

1) Для молярних співвідношень Rh/Ir між 90/10 і 50/50 (винятково), швидкість карбонілювання для системи Rh+Ir зберігається в порівнянні зі швидкістю реакції для системи тільки з родієм (Rh/Ir=100/0), хоч би якими були при цьому концентрації металів корозії в межах від 0 до 4000мг/кг (від 5 до 6моль/л-год.).

2) Для молярних співвідношень Rh/Ir від 50/50 до 30/70, швидкість карбонілювання для системи Rh+Ir зменшується при підвищенні концентрації металів корозії від 0 до 4000мг/кг (при Rh/Ir=50/50 із 7,5 до 5,5моль/л-год., а для Rh/Ir=30/70 - з 10 до 8моль/л-год.

3) Стабільність каталітичної системи:

- У дослідах тільки з родієм металеві відкладення наявні, крім як при концентрації металів корозії 4000мг/кг.

- В усіх інших дослідах, при суміші родію з іридієм, металеві відкладення відсутні, хоч би якою була концентрація металів корозії.

2.2.2 Досліди при $[Rh]+[Ir]=const=0,33-0,34$ ммоль

- Молярне співвідношення Rh/Ir=100/0; $[Rh]=0,33-0,34$ ммоль; це також контрольна серія дослідів, проведених для порівняння, оскільки $[Ir]=0$.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=70/30; $[Rh] \sim 0,23$ ммоль; $[Ir] \sim 0,11$ ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=50/50; $[Rh] \sim 0,165$ ммоль; $[Ir] \sim 0,166$ ммоль.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=30/70; $[Rh] \sim 0,10$ ммоль; $[Ir] \sim 0,23$ ммоль.

Можна стверджувати, що:

1) Для молярних співвідношень Rh/Ir між 70/30 і 50/50 (включно), швидкість карбонілювання в системі Rh+Ir лише трохи змінюється або не змінюється зовсім при підвищенні концентрації металів корозії від 0 до 4000мг/кг (або, щонайменше, не більше, ніж у контролі Rh/Ir=100/0).

Ця невеличка втрата у швидкості реакції карбонілювання, коли концентрація металів корозії переходить від 0 до 4000мг/кг, оцінюється в 5% при Rh/Ir=100/0, 12% при 70/30, 0% при 50/50 і 33% при дослідах, у яких Rh/Ir=30/70.

2) Стабільність каталітичної системи:

Висновки аналогічні до наведених у параграфі 2.2.1.

3. Експерименти з промисловим реакційним середовищем

Ці досліді здійснювалися із застосуванням типового робочого режиму, представленого в §1.2.

3.1 Оптимізація кількості доданого метанолу

В цій серії дослідів, проведених для порівняння (за відсутності іридію) концентрація метанолу, що додається, змінювалася в межах між 5% і 15% (10% від реакційного середовища в типовому робочому режимі). Всі інші параметри ідентичні, зокрема, $[Rh]=0,33-0,34$ ммоль, $[MetCor]=5000$ мг/кг і концентрація води дорівнює 14%. Максимальна швидкість карбонілювання - 7моль/л-год. - була досягнута при 10% доданого метанолу; вона дуже слабко зменшується, коли концентрація метанолу зростає до 12% і навіть до 15% (6моль/л-год.).

Умови і результати цих дослідів наведені в Таблиці 3.1.

3.2 Досліди при постійній концентрації родію і змінній концентрації іридію

В цій серії дослідів, результати й умови якої представлені в нижченаведеній Таблиці 3.2, здійснювалося додавання іридію в зростаючих кількостях до вихідного виробничого реакційного середовища постійного складу, де, зокрема, концентрація води складала 14%, металів корозії - 5000мг/кг, родію - 0,33-0,34ммоль.

Молярне відношення родію до іридію регулювалося за допомогою додавання іридію в зростаючій кількості:

- Rh/Ir=100/0 Досліди для порівняння (за відсутності іридію).

- Rh/Ir=90/10, 80/20, 70/30, 50/50 і 30/70. Досліди відповідно за даним винаходом.

Зауваження 1: Досліди для того самого співвідношення Rh/Ir, як правило, дублювалися.

Зауваження 2: В досліді 602 (Rh/Ir=30/70) 10% метанолу було замінено на 25% метилацетату, при цьому не було помічено жодної зміни V_{carb} .

Можна додавати зростаючі кількості іридію в реальне виробниче реакційне середовище (звичайне, каталізоване тільки родієм) без зниження продуктивності і без зниження стабільності каталітичної системи.

Швидкість карбонілювання тільки для родію (від 6 до 7моль/л-год.) зберігається аж до молярного відношення родію до іридію, рівного 50/50, і навіть підвищується при відношенні 30/70 ($V_{carb}=8-8,5$ моль/л-год.).

Не спостерігається жодних металевих відкладень, хоч би якими були молярні співвідношення Rh/Ir у межах між 100/1 і 30/70. 3.3 Вплив концентрації води і відношення Rh/Ir Типовий робочий режим 1-2 застосовувався в такому варіанті: В дослідах, які того потребують, концентрація води встановлювалася у величині х% (х=12%, або 10%, або 8%, або 6%) за допомогою введення оцтового ангідриду в кількості, розрахованій, виходячи з первинної концентрації води, рівної 14% (14-х%) і об'єму проби промислового реакційного середовища, рівного 50мл. Ця кількість оцтового ангідриду вводилася в 50мл реакційного середовища на самому початку досліді, до закриття автоклава і встановлення тиску монооксиду вуглецю в 5бар ($5 \cdot 10^5$ Па). Потім відновлювався типовий робочий режим.

У цих чотирьох серіях дослідів підтримувалися постійними вихідна концентрація реакційного середовища, в якому $[MetCor]=5000$ мг/кг і, практично, концентрація каталізатора $[Rh]+[Ir]=0,33-0,44$ ммоль (для замітки: у 4-й серії - досліді з 734 до 739 - кількість реакційного середовища зменшена до 43мл/48г і, отже, метанол поданий у кількості 4,8г).

Умови і результати дослідів зведені в Таблицю 3.3, подану в додатку.

- Молярне співвідношення Rh/Ir=100/0; $[Rh]=0,33-0,34$ ммоль; $[Ir]=0$.

Ці досліді проведені в порівняльних цілях і перебувають поза областю даного винаходу, оскільки $[Ir]=0$; вони застосовані в якості контролю.

- Молярне співвідношення $Rh/Ir=90/10$; $[Rh]=0,33-0,34$ ммоль; $[Ir] \sim 0,04$ ммоль.

- Молярне співвідношення $Rh/Ir=80/20$; $[Rh]=0,35-0,36$ ммоль; $[Ir] \sim 0,09$ ммоль.

- Молярне співвідношення $Rh/Ir=70/30$; $[Rh]=0,23-0,24$ ммоль; $[Ir] \sim 0,10$ ммоль.

Таким чином, $[Rh]+[Ir]=0,33-0,44$ ммоль.

Ці різні досліді порівнюювані безпосередньо, оскільки концентрації родію та іридію становлять в сумі практично постійну величину, особливо серії дослідів при $Rh/Ir=100/0$ і $70/30$, де сумарна концентрація родію та іридію дорівнює $0,33-0,34$ ммоль.

У цілому, можна зробити висновок, що:

1) Зниження вмісту води призводить до зменшення швидкості карбонілювання в кожній серії, хоч би які були молярні співвідношення Rh/Ir у межах між $100/0$ і $70/30$.

2) Практично при будь-якій концентрації води швидкості карбонілювання групуються в такому порядку:

$Rh/Ir=100/0 \leq Rh/Ir=90/10 \leq Rh/Ir=80/20 < Rh/Ir=70/30$.

3) Зниження концентрації води з 14% до 12% і навіть до 10% супроводжується лише дуже невеликим зменшенням швидкості карбонілювання: $V_{carb} (Rh/Ir=70/30, \text{вода}=12\%) = V_{carb} (Rh/Ir=100/0, \text{вода}=14\%)$.

4) Не спостерігається якимось чином відчутного негативного впливу наявності металів корозії в кількості 5000 мг/кг при додаванні іридію в зростаючих кількостях ні на швидкість карбонілювання, ані на стабільність каталітичної системи $Rh+Ir$ (відсутність металевих відкладень).

4. Одночасне розчинення родію та іридію

Ці приклади описують одночасне розчинення родію та іридію - в формі йодистого родію і йодистого іридію - за умов, похідних від класичних умов, на кшталт прописаних у способі Монсанто тільки для йодистого родію. Отримані в такий спосіб розчини являють собою каталітичні розчини, призначені для здійснення одночасного додавання обох каталізаторів - родію та іридію - в реакційне середовище карбонілювання.

У автоклав на $100 \text{ мл Hastelloy}^{\circledR} \text{ B2}$ вводиться йодистий родій, йодистий іридій, вода й оцтова кислота в кількостях, що відповідають зазначеним у Таблиці 4.1, в якій наведено умови експерименту. У автоклав під тиском нагнітається CO при температурі навколишнього середовища, яка далі підвищується до $110^{\circ}C$, тиск CO регулюється в значенні $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (5бар) і далі підтримується в тому самому значенні, і реакція здійснюється при $110^{\circ}C$ протягом 5 або 8 годин залежно від експерименту.

Далі автоклав охолоджується, каталітичний розчин збирається і зважується, щоб упевнитися щодо відсутності витоків і підтвердити таким чином достовірність проведеного досліді.

Каталітичний розчин аналізується по таких показниках: зовнішній вигляд, наявність або відсутність осаду, концентрації родію та іридію, обумовлені за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

Автоклав перевіряється також із метою, щоб упевнитися щодо наявності або відсутності металевих відкладень. Результати цих дослідів наведені в Таблиці 4.2.

Прозорий зовнішній вигляд каталітичних розчинів, а також порівняння концентрацій, визначених у результаті аналізу отриманого розчину, з теоретичними концентраціями засвідчують повний перехід родію та іридію в розчин.

Таким чином можна приготувати такі різновиди каталітичних розчинів:

- концентровані - 950 мг родію на кілограм розчину і від 950 до 2600 мг іридію на кілограм розчину (досліді 780, 787 і 785).

- або дуже концентровані, як у досліді 788 - $1 \text{ мас.}\%$ родію і $1,4 \text{ мас.}\%$ іридію.

Таблиця 1

Досліді зі штучними розчинами
Нульова концентрація металів корозії

№ досліді	Тип досліді	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль %	Ir моль %	Vcarb 10' моль/л-год.
606	Для порівн.	Наявне	0	0,334	0	100	0	5,5
719	Для порівн.	Наявне	0	0,337	0	100	0	4,5
610	Для порівн.	Відсутнє	0	0,333	0,037	90	10	5,3
611	Для порівн.	Відсутнє	0	0,336	0,084	80	20	6
721	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,145	70	30	5
726	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,332	50	50	7,5
730	Для порівн.	Відсутнє	0	0,333	0,777	30	70	10,5
599	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,801	30	70	10

Таблиця 2

Досліді зі штучними розчинами
Концентрація металів корозії від 0 до 4000 мг/кг

№ досліді	Тип досліді	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль %	Ir моль %	Vcarb 10' Ir/Rh=0/100
606	Для порівн.	Наявне	0	0,334	0	100	0	5,5
719	Для порівн.	Наявне	0	0,337	0	100	0	4,5
715	Для порівн.	Наявне	100	0,335	0	100	0	6

716	Для порівн.	Наявне	1000	0,333	0	100	0	5
717	Для порівн.	Наявне	2000	0,333	0	100	0	5
720	Для порівн.	Відсутнє	4000	0,335	0	100	0	5
№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' Ir/Rh=10/90
610	Для порівн.	Відсутнє	0	0,333	0,037	90	10	5,3
612	Згідно з винах.	Відсутнє	100	0,336	0,037	90	10	5
613	Згідно з винах.	Відсутнє	1000	0,334	0,037	90	10	6
614	Згідно з винах.	Відсутнє	2000	0,333	0,037	90	10	5,3
615	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,335	0,042	90	10	5,3
№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' Ir/Rh=20/80
611	Для порівн.	Відсутнє	0	0,336	0,084	80	20	6
616	Згідно з винах.	Відсутнє	100	0,335	0,083	80	20	6
617	Згідно з винах.	Відсутнє	1000	0,335	0,089	80	20	6
618	Згідно з винах.	Відсутнє	2000	0,334	0,085	80	20	5,5
622	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,334	0,083	80	20	6
№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' Ir/Rh=30/70
721	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,145	70	30	5
722	Згідно з винах.	Відсутнє	100	0,335	0,143	70	30	6
723	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,333	0,144	70	30	5,5
724	Для порівн.	Відсутнє	0	0,235	0,108	70	30	4
725	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,233	0,107	70	30	3,5
№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' Ir/Rh=50/50
726	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,332	50	50	7,5
727	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,333	0,334	50	50	5,5
728	Для порівн.	Відсутнє	0	0,165	0,166	50	50	3
729	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,165	0,166	50	50	3
№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' Ir/Rh=70/30
599	Для порівн.	Відсутнє	0	0,334	0,801	30	70	10
730	Для порівн.	Відсутнє	0	0,333	0,777	30	70	10,5
731	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,333	0,777	30	70	8
732	Для порівн.	Відсутнє	0	0,099	0,233	30	70	3
733	Згідно з винах.	Відсутнє	4000	0,103	0,233	30	70	2

Величина швидкості карбонілювання виражена в молях на літр на год. (моль/л-год.).

Таблиця 3.1

Досліди з промисловим реакційним середовищем оптимізація кількості доданого метанолу

№ дослідів	Тип дослідів	MeOH %	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль%	Ir моль%	Vcarb 10' моль/л-год.
583	Для порівн.	5	5000	0,336	0	100	0	2
581	Для порівн.	10	5000	0,329	0	100	0	7
604	Для порівн.	12	5000	0,329	0	100	0	6,4
605	Для порівн.	15	5000	0,327	0	100	0	6

Таблиця 3.2

Досліди з промисловим реакційним середовищем
досліди при [Rh] - постійна величина; [Ir] - змінна величина

№ дослідів	Тип дослідів	Відкладення металу	Мет. кор. мг/кг	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль %	Ir моль %	Vcarb 10' моль/л-год.
581	Для порівн.	Відсутнє	5000	0,329	0	100	0	7
603	Для порівн.	Відсутнє	5000	0,341	0	100	0	7
655	Для порівн.	Відсутнє	5000	0,329	0	100	0	6,5
656	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,338	0,037	90	10	7
661	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,332	0,038	90	10	6,5
657	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,338	0,085	80	20	6,5
662	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,333	0,083	80	20	6
664	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,331	0,143	70	30	6,5

663	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,339	0,144	70	30	7
659	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,338	0,336	50	50	7
660	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,335	0,782	30	70	8,5
602 (25% AsOMe)	Згідно з винах.	Відсутнє	5000	0,333	0,774	30	70	8

Таблиця 3.3

Досліди з промисловим реакційним середовищем
Вплив вмісту води і співвідношення Rh/Ir

№ досліду	Тип досліду	Відкладення металу	Вода %	Rh ммоль	Ir ммоль	Rh моль %	Ir моль %	Vcarb 10' моль/л-год.
700	Для порівн.	Відсутнє	14	0,338	0	100	0	7
699	Для порівн.	Відсутнє	12	0,339	0	100	0	6
698	Для порівн.	Відсутнє	10	0,332	0	100	0	4,5
696	Для порівн.	Відсутнє	8	0,335	0	100	0	4
697	Для порівн.	Відсутнє	6	0,342	0	100	0	3
701	Згідно з винах.	Відсутнє	14	0,332	0,038	90	10	7
702	Згідно з винах.	Відсутнє	12	0,343	0,038	90	10	6
706	Згідно з винах.	Відсутнє	10	0,331	0,039	90	10	5
704	Згідно з винах.	Відсутнє	8	0,343	0,038	90	10	4,3
705	Згідно з винах.	Відсутнє	6	0,335	0,038	90	10	3,2
707	Згідно з винах.	Відсутнє	14	0,355	0,088	80	20	6,5
708	Згідно з винах.	Відсутнє	12	0,346	0,088	80	20	6
709	Згідно з винах.	Відсутнє	10	0,352	0,086	80	20	5
710	Згідно з винах.	Відсутнє	8	0,353	0,088	80	20	4
711	Згідно з винах.	Відсутнє	6	0,360	0,086	80	20	4
734	Згідно з винах.	Відсутнє	14	0,233	0,100	70	30	7,5
738	Згідно з винах.	Відсутнє	12	0,235	0,100	70	30	7
736	Згідно з винах.	Відсутнє	10	0,233	0,102	70	30	5,6
737	Згідно з винах.	Відсутнє	8	0,233	0,101	70	30	4,3
739	Згідно з винах.	Відсутнє	6	0,233	0,101	70	30	4

Таблиця 4.1

Одночасне розчинення родію та іридію
Таблиця робочих умов

№ досліду	Вода, г	Оцтова кислота, г	Йодистий іридій, г	Йодистий родій, г	Час реакції, год.	Тиск CO, бар	Температура, °C
780	15,74	58,04	0,228	0,329	5	5	110
787	15,74	58,04	0,423	0,332	5	5	110
785	15,74	58,04	0,639	0,329	5	5	110
788	9,00	28,22	2,000	2,000	8	5	110

Таблиця 4.2

Одночасне розчинення родію та іридію
Таблиця результатів

№ досліду	Іридій розрах., мг/кг	Іридій факт., мг/кг	Родій розрах., мг/кг	Родій факт., мг/кг	Зовнішній вигляд розчину після реакції
780	941	875	942	917	Прозорий жовто-коричневий розчин. Відсутність відкладень в автоклаві
787	1742	1680	948	845	Прозорий жовто-коричневий розчин. Відсутність відкладень в автоклаві
785	2624	2560	937	871	Прозорий жовто-коричневий розчин. Відсутність відкладень в автоклаві
788	14892	14040	10324	9421	Прозорий жовто-коричневий розчин. Відсутність відкладень в автоклаві