



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 54592

(13) C2

(51) 7 C07C51/12,53/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 2000106113
(22) 29 03 1999
(24) 17 03 2003
(86) PCT/EP99/02163, 29 03 1999
(31) 60/080,211
(32) 31 03 1998
(33) US
(46) 17 03 2003, Бюл. №3, 2003 р
(72) Йонсен Фінн, DK
(73) ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, DK
(56) EP, A, 0728727, 28 09 1996
EP, A, 0372993, 13 06 1990
FR, A, 2058060, 21 05 1971
EP, A, 0335625, 04 10 1989
US, A, 4514336, 30 04 1985
EP, A, 0031606, 08 07 1981

EP, A, 0075335, 30 03 1983
EP, A, 0075337, 30 03 1983
EP, A, 0083121, 06 07 1983
EP, A, 0085204, 10 08 1983

(57) 1 Спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатних похідних при тиску 2,0-5,0 МПа (20-50 бар) зі зниженим утворенням карбонільного забруднення, який відрізняється тим, що метанол і/або його реакційноздатні похідні взаємодіють з оксидом вуглецю і воднем при парціальному тиску водню щонайменше 0,2 МПа (2 бари), при подачі водню в процес у мольному відношенні до оксиду вуглецю менше 1/10, у рідкій реакційній суміші, яка включає (а) родієвий каталізатор, (б) метилгалогенід і (в) сполуку рутенію

Даний винахід стосується способу виробництва оцтової кислоти зі зниженим утворенням карбонільних забруднень, особливо ацетальдегіду й ацетону, карбонілюванням метанолу і/або диметилового ефіру і/або метилацетату в присутності родієвого каталізатору і метилгалогеніду

Процеси карбонілювання в присутності родієвих каталізаторів відомі й описані, наприклад, у патенті США №3768329

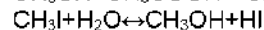
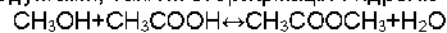
Процеси карбонілювання в присутності рутенієвих та осмієвих каталізаторів відомі з патентів Великобританії номерів 1234641 і 2029409

Процес карбонілювання, котрий поєднує родій як каталізатор карбонілювання і рутеній і/або осмій як промотор для підвищення швидкості реакції в специфічних умовах, крім того, відомий з Європейського патенту № 728727

Основна задача цього винаходу полягає в тому, щоб забезпечити спосіб карбонілювання метанолу або його реакційноздатних похідних зі зниженим утворенням небажаних побічних продуктів, котрі викликають головні проблеми при поділі, таких як ацетальдегід і ацетон, тоді як певні побічні продукти, котрі легко відокремлюються і навіть можуть являти собою цінні співпродукти, такі як пропійнова кислота, утворюються зі швидкістю

вищою, ніж вказані небажані побічні продукти

Оцтову кислоту в даний час виробляють каталітичним карбонілюванням метанолу. Традиційна каталітична система містить сполуки родію і промотор метилгалогенід, такий як метиліодид. Звичайно реакцію проводять при температурах між 150°C і 200°C і тисках від 20 - 50 бар з родієвим каталізатором, розчиненим у рідкому реакційному середовищі, яке складається, в основному, з оцтової кислоти, води і метиліодиду. В умовах реакції протікає ряд взаємоперетворень між реагентами і продуктами, такі як етерифікація і гідроліз



Ці реакції керуються в умовах реакції, головним чином, термодинамічною рівновагою. Відповідно до вказаних рівнянь сировина може складатися з метанолу, диметилового ефіру + води, метилацетату + води або будь-яких сумішей метанолу, диметилового ефіру, метилацетату і води

Сумарна реакція протікає відповідно до рівняння $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ (каталізатори Rh, CH_3I)

(13) C2

(11) 54592

(19) UA

Подібні каталітичні системи можуть бути використані в синтезі інших карбонових кислот, наприклад, пропіонової кислоти, при заміні промотору метиліодиду етилідидом і заміні метанолу етанолом

$C_2H_5OH + CO \rightarrow C_2H_5COOH$ (каталізатори Rh, C_2H_5I)

Таким чином, заміною подаваного спирту і промотору алкілідиду їхніми вищими гомологами може бути отримана фактично будь-яка карбонова кислота подібним шляхом, або кілька карбонових кислот можуть бути отримані одночасно

У промисловому синтезі оцтової кислоти сировину метанолу безупинно подають у реакційний розчин разом з оксидом вуглецю. При переважних умовах реакції каталітична система каталізує також реакцію конверсії водяного газу, за допомогою чого частина оксиду вуглецю реагує з водою, котра міститься в реакційному розчині, утворюючи водень і діоксид вуглецю. Отже, реакційна система буде неминуче містити обмежену концентрацію водню. Водень буде також звичайно бути присутнім в обмежених кількостях у газовій сировині оксиду вуглецю, який найчастіше одержують із синтез-газу, котрий складається з водню й оксиду вуглецю, наприклад, криогенним фракціонуванням

Хоча процес карбонілювання є дуже селективним, звичайно більше 99% відносно метанолу, малі кількості побічних продуктів все-таки утворюються, особливо пропіонова кислота й органічні карбонільні забруднення, подібні до ацетальдегіду й ацетону, які мають тенденцію накопичуватися в петлі синтезу

Первинні карбонільні забруднення, такі як ацетальдегід, є особливо шкідливими, тому що вони можуть піддаватися реакції самоконденсації з утворенням вторинних продуктів альдольної конденсації, таких як, наприклад, кротоновий альдегід. Ці вторинні продукти альдольної конденсації можуть далі реагувати з йодидними промоторами каталізатора з утворенням органічних йодидів, таких як етилідид, бутилідид і гексилідид

Ця проблема звичайно визнається фахівцями і вказується, наприклад, у Європейських патентах №№487284, 768295, 687662 і патенті США №5723660 і посиланнях, котрі приводяться тут. Багато з цих побічних продуктів важко відокремити від одержуваної оцтової кислоти звичайними засобами, такими як дистиляція, через те, що їхні точки кипіння близькі до точки кипіння оцтової кислоти, або внаслідок утворення азеотропів з оцтовою кислотою. До того ж ці побічні продукти, як відомо, діють як отрути для каталізаторів, використовуваних далі по ходу переробки оцтової кислоти, наприклад, у вінілацетат

Багато спроб було зроблено, щоб мінімізувати кількість цих побічних продуктів у кінцевому продукті оцтової кислоти, наприклад, обробкою озonom (патент США №5202491, Європейський патент №645362), взаємодією з утримуючими срібло іонообмінними смолами (Європейський патент №196173), взаємодією з активованим вугіллям (міжнародний патент WO94/22804), ускладненим багаторазовим фракціонуванням частини потоку сирого продукту (міжнародний патент WO98/17619), щоб уникнути надлишкового нагро-

мадження карбонільних забруднень у реакційній петлі. Європейський патент №687662 вказує, що концентрація ацетальдегіду в реакційному середовищі зберігається нижче 400 частин на мільйон. Це досягається видаленням ацетальдегіду, дистиляцією і наступною екстракцією ацетальдегіду водою з робочої рідини, що рециркулює у реактор карбонілювання

Із врахуванням вищесказаного бажаний спосіб, який буде знижувати утворення карбонільних забруднень. Один зі шляхів до досягнення цього складається в каталітичному підруванні карбонільних забруднень *in situ*, щоб перетворювати, наприклад, ацетальдегід у етанол і тим самим підтримувати концентрацію ацетальдегіду на рівнях настільки низьких, щоб істотно придушувалася реакція самоконденсації

Необхідно відзначити, що на протидію карбонільним забрудненням, побічні продукти пропіонова кислота (для якої попередником є етанол) і будь-які вищі карбонові кислоти можуть бути легко відділені від оцтової кислоти дистиляцією через істотну різницю в точках кипіння, і тому що пропіонова кислота не утворює азеотропів з оцтовою кислотою. Більш того, пропіонова кислота є коштовним продуктом для ряду промислових застосувань

У звичайному синтезі оцтової кислоти часто практикують одержувати сировину оксиду вуглецю криогенним фракціонуванням синтез-газу, щоб досягти низького вмісту водню в сировині, тому що водень має тенденцію сприяти утворенню небажаних побічних продуктів. Так, Європейський патент №728727 вказує, що вміст водню в сировині оксиду вуглецю, котрий утворюється *in situ* реакцією конверсії водяного газу, буде, переважно, підтримуватися менше 2бар парціального тиску, тому що його присутність може приводити до утворення продуктів підрування

Криогенне виділення оксиду вуглецю із синтез-газу є ресурсе- та енергозатратним процесом. При менш суворих вимогах до вмісту водню можливо виробляти сировину оксиду вуглецю більш ощадливо або проведенням криогенного поділу до більш низького ступеня фракціонування, або застосуванням, наприклад, мембран з порожніх волокон, котрі промислово доступні, відносно недорогі, легко зберігаються і з ними легко працювати

Зараз виявлено, що добавка сполук рутенію до розчину реакції карбонілювання обумовлює ефективне зниження утворення небажаних карбонільних забруднень і в той же час підвищення утворення етанолу, етилацетату і етилідиду, котрі є попередниками для утворення коштовної пропіонової кислоти

Один з ефектів додавання сполук рутенію до реакційного розчину полягає в тому, що кількість ацетальдегіду в реакторі карбонілювання підтримується на низьких рівнях, наприклад, менше 400 частин на мільйон

Таким чином, даний винахід забезпечує спосіб карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатних похідних, котрий включає взаємодію метанолу і/або його реакційноздатних похідних з оксидом вуглецю і воднем у присутності, принаймні, (а) родієвого каталізатору, (б) метилгалогеніду і (в)

сполуки рутенію як каталізатора підрування

При експлуатації винаходу присутність водню дає перевагу, тому що воно знижує кількість шкідливих карбонільних забруднень перетворенням їх у коштовні побічні продукти

Вміст водню в подаваному оксиді вуглецю й отриманою *in situ* реакцією конверсії водяного газу, переважно, вище парціального тиску в 2 бари, більш переважно, вище парціального тиску водню в 3 бари, щоб одержати суттєве зниження утворення небажаних побічних продуктів

Наступні приклади служать винятково для ілюстрації винаходу

Порівняльний приклад 1

В автоклав Хастеллой Б (Hastelloy B) ємністю 100мл, який має магнітну мішалку, поміщали 10г оцтової кислоти, 10г метилацетату, 7г метиліодиду, 8г H_2O і 0,05г RhI_3 . Автоклав двічі заповнювали оксидом вуглецю і стравлювали, нагрівали до $185^\circ C$ і заповнювали оксидом вуглецю до загального тиску 3,5МПа. Підтримували тиск 3,5МПа подачею додаткового оксиду вуглецю з резервуару. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю знизився з 6,1МПа до 4,3МПа, що відповідає приблизно 70% перетворення метилацетату в оцтову кислоту, реактор охолоджували, стравлювали тиск і рідину аналізували методом газової хроматографії. Аналіз показав наступне розподіл побічних продуктів: ацетальдегід 344 частин на мільйон, ацетон 489 частин на мільйон, етилідид 25 частин на мільйон, етилацетат 55 частин на мільйон і сліди етанолу

Приклад 2

Процедуру порівняльного прикладу 1 повторювали за винятком того, що в реактор поміщали додаткову кількість 0,5г хлориду рутенію. Експеримент проводили точно, як у порівняльному прикладі 1. Отримана рідка суміш містила 136 частин на мільйон ацетальдегіду, 451 частин на мільйон ацетону, 35 частин на мільйон етилідиду і 83 частин на мільйон етилацетату

Порівняльний приклад 3

Порівняльний приклад 1 повторювали за винятком того, що реактор заповнювали оксидом вуглецю до тиску 2,5МПа і негайно після цього дали заповнювали воднем до загального тиску 3,5МПа. Підтримували тиск 3,5МПа подачею оксиду вуглецю з резервуару. Реакцію зупинили, коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю упав з 6,8МПа до 5,0МПа. Наступні кількості побічних продуктів були виявлені: ацетальдегід 754 частин на мільйон, ацетон 459 частин на мільйон, етилідид 23 частин на мільйон, етилацетат 61 частин на мільйон і етанол (сліди)

Приклад 4

Порівняльний приклад 3 повторювали за винятком того, що в реактор поміщали додаткову кількість 0,5г "тримеру ацетату рутенію" (гексакис(ацетато)триаква-4-оксотрирутенійацетату). Реакцію зупинили, коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю знизився з 6,8МПа до 5,0МПа. Наступний аналіз показав, що реакційна рідина містить 174 частини на мільйон ацетальдегіду, 128 частин на мільйон ацетону, 265 частин на мільйон етилідиду, 713 частин на мільйон етилацетату і 220 частин на мільйон етанолу

Приклад 5

Приклад 4 повторювали за винятком того, що в цьому експерименті реактор заповнювали оксидом вуглецю до тиску 3,0МПа і після цього воднем до тиску 3,5МПа. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю знизився з 6,8МПа до 5,0МПа, реакцію зупинили з одержанням розчину, котрий містить 187 частин на мільйон ацетальдегіду, 171 частини на мільйон ацетону, 231 частин на мільйон етилідиду, 420 частин на мільйон етилацетату і 82 частини на мільйон етанолу

Приклади 1 - 5 характеризуються відносно високою концентрацією води, близько 20мас %, у рідкому реакційному середовищі

Наступні приклади 6 - 9 ілюструють вплив рутенію при низькій концентрації води

Порівняльний приклад 6

Порівняльний приклад 1 повторювали за винятком того, що тільки 2г H_2O поміщали в реактор. Реактор нагрівали до $185^\circ C$ і заповнювали оксидом вуглецю до тиску 3,5МПа. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю упав з 6,1МПа до 4,8МПа, що відповідає 50% перетворення сировини метилацетата, реакцію зупинили і рідину аналізували методом газової хроматографії. Розчин містив побічні продукти в кількостях: 124 частин на мільйон ацетальдегіду, 295 частин на мільйон ацетону, 44 частин на мільйон етилідиду, 84 частин на мільйон етилацетата

Порівняльний приклад 7

Порівняльний приклад 6 повторювали за винятком того, що реактор після досягнення температури $185^\circ C$ заповнювали оксидом вуглецю до тиску 2,5МПа і негайно після цього заповнювали воднем до тиску 3,5МПа. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю упав з 6,5МПа до 5,0МПа, що відповідає 60% перетворення метилацетату, реакцію зупинили і реакційну суміш аналізували. Наступні кількості побічних продуктів були виявлені: ацетальдегід 493 частин на мільйон, ацетон 560 частин на мільйон, етилідид 55 частин на мільйон, етилацетат 109 частин на мільйон і етанол (сліди)

Приклад 8

Порівняльний приклад 7 повторювали за винятком того, що в реактор помістили додаткову кількість 0,5г "тримеру ацетату рутенію". Реактор нагрівали до $185^\circ C$ та заповнювали оксидом вуглецю до тиску 2,5МПа і негайно після цього заповнювали воднем до тиску 3,5МПа. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю упав з 6,4МПа до 4,9МПа, що відповідає 60% перетворення метилацетату, реакцію зупинили і реакційну суміш аналізували. Наступні кількості побічних продуктів були виявлені: ацетальдегід 77 частин на мільйон, ацетон 63 частин на мільйон, етилідид 806 частин на мільйон, етилацетат 1042 частин на мільйон і етанол (сліди)

Приклад 9

Приклад 8 повторювали точно в такий же спосіб за винятком того, що використовували 0,5г гідрату хлориду рутенію замість "тримеру ацетату рутенію". Після цього експерименту наступні кількості побічних продуктів були виявлені: ацетальдегід 60 частин на мільйон, ацетон 88 частин на мільйон, етилідид 945 частин на мільйон,

етилацетат 889 частин на мільйон та етанол (сліди)

Приклад 10

Порівняльний приклад 6 повторювали за винятком того, що в реактор помістили додаткову кількість 0,5г "тримеру ацетату рутенію". Реактор нагрівали до 185°C та заповнювали оксидом вуглецю до тиску 3,5МПа. Коли тиск у резервуарі з оксидом вуглецю упав з 6,1МПа до 4,8МПа, що відповідає 50% перетворення сировини метилаце-

тату, реакцію зупинили і реакційну суміш аналізували методом газової хроматографії. Наступні кількості побічних продуктів були виявлені: ацетальдегід 162 частин на мільйон, ацетон 431 частин на мільйон, етилідид 32 частин на мільйон, етилацетат 108 частин на мільйон і етанол (сліди).

Результати експериментів, описаних у прикладах 1 - 10, зібрані в Таблиці 1 (побічні продукти в частинах на мільйон).

Таблиця 1

Приклад	[H ₂ O] вар %	Добавка	P _{H₂} МПа	НAc	Ацетон	EtI	EtOAc	EtOH
1	20	(немає)	0	344	489	25	55	сліди
2	20	RuCl ₃ водн	0	136	451	35	83	не визн
3	20	(немає)	1,0	754	459	23	61	сліди
4	20	RuOAc	1,0	174	128	265	713	220
5	20	RuOAc	0,5	187	171	231	420	82
6	6	(немає)	0	124	295	44	84	не визн
7	6	(немає)	1,0	493	560	55	109	сліди
8	6	RuOAc	1,0	77	63	806	1042	сліди
9	6	RuCl ₃ водн	1,0	60	88	945	889	сліди
10	6	RuOAc	0	162	431	32	108	сліди

Таблиця 2

Приклад	RuOAc г	P _{H₂} МПа	Ацетальдегід частин на млн	Ацетон частин на млн
11	0	1,0	486	556
12	0,15	1,0	146	96
13	0,25	1,0	112	81
8	0,5	1,0	77	63

Приклади 11 - 13 показують зміну кількості шкідливих побічних продуктів, ацетальдегіду й ацетону, зі зміною кількості доданого рутенієвого каталізатору гідратування.

Приклади 14 - 17

Іншу серію експериментів проводили аналогічно експерименту прикладу 8 за винятком того, що парціальний тиск водню варювали від 0 до 15бар. Кількості ацетальдегіду й ацетону, виявлені в отриманому розчині, показані в Таблиці 3.

Таблиця 3

Приклад	RuOAc г	P _{H₂} МПа	Ацетальдегід частин на млн	Ацетон частин на млн
14	0,5	0,0	162	431
15	0,5	0,1	137	370
16	0,5	0,3	91	66
8	0,5	1,0	88	31
17	0,5	1,5	77	28

Приклади 14 - 17 показують, що більш високий парціальний тиск водню сприяє зниженню кількості ацетальдегіду й ацетону в отриманому розчині і що це зниження стає особливо суттєвим при парціальних тисках водню вище, приблизно, 2 - 3бар.

Вищевказані приклади демонструють, що до-

бавка сполуки рутенію як каталізатора гідратування до реакційного розчину каталізатора карбонілювання в присутності водню при парціальному тиску, щонайменше, 2 бари суттєво знижує утворення шкідливих карбонільних забруднень, ацетону й ацетальдегіду, які утворюють продукти конденсації, котрі важко відокремлювати від одержуваної оцтової кислоти, і в той же самий час підвищує утворення попередників пропіонової кислоти, котрі при безпечній обробці в промислових умовах будуть у підсумку карбонілюватися в пропіонову кислоту, яка вважається не шкідливим, навіть цінним продуктом і яка може бути легко відділена від оцтової кислоти дистиляцією.

Приклад 18

На основі результатів, отриманих у лабораторних періодичних експериментах, вплив рутенію демонстрували в безпечно працюючій пілотній установці, яка складається з реактора карбонілювання, розташованого над реактором зворотного холодильника, сепаратора, котрий працює за принципом миттєвого випару, дистиляційної колони, апарату для декантації, розташованого над дистиляційною колоною, і помінача низького тиску для уловлювання легких фракцій.

У реактор, який містить приблизно 550 частин на мільйон за вагою родієвого каталізатору, подавали суміш метанолу, диметилового ефіру і води, отриману на сусідній пілотній установці, і оксид вуглецю, котрий містить близько 3 - 4 об'ємних % водню. З реактора видаляли потік рідкого продукту, котрий складається переважно з оцтової кислоти, води і метиліодиду, частину якого піддавали миттєвому випару зниженням тиску від, приблизно, 31 бара (надлишкового) до, приблизно, 0,2 бари (надлишкового), що викликало спад температури з 185°C до, приблизно, 120°C. Рідкий залишок, котрий містить родієвий каталізатор карбо-

ніювання, повертали в реактор Газову фазу з випарника миттєвої дії вводили в дистиляційну колонку разом із сухим газом з верхньої частини реактора З нижньої частини дистиляційної колони видаляли неочищену оцтову кислоту концентрації від, приблизно, 99% до, приблизно, 99,8% Газ верхньої частини дистиляційної колони охолоджували і продукти, котрі конденсувалися, відокремлювали в апараті для декантації, розташованому над дистиляційною колоною, у якому продукти, котрі конденсувалися, розділяли на водяну фазу й органічну фазу, котра містить, переважно, метиліодид Рівні рідини в апараті для декантації підтримували рециркуляцією водяної й органічної фази назад у реактор із приблизно постійною швидкістю Сухий газ, котрий залишав апарат для декантації, промивали в протитокі в поглинаючій вежі низького тиску частиною одержуваної неочищеної оцтової кислоти і рідку фазу повертали в дистиляційну колонку, щоб уникнути того, щоб метиліодид і легкі фракції йшли з пілотної установки Для гарантування стабільної експлуатації пілотної установки обсяги водяної й органічної фаз в апараті для декантації були суттєво вищими, ніж обсяг рідини в реакторі Так, обсяг рідини, котра міститься в реакторі, був, приблизно, 5 літрів, у той час як обсяг рідини в кожній із двох рідких фаз в апараті для декантації був у будь-який час між 15 і 20 літрами Обидві рідких фази, котрі містяться в апараті для декантації, були використані в попередніх пілотних циклах і, отже, містили набір побічних продуктів, акумульованих протягом останніх експлуатацій

Пілотну установку експлуатували безупинно таким чином, приблизно, 1880 годин На всьому протязі цього періоду фіксували різні ключові параметри процесу, деякі безупинно, а деякі - періодично Хроматографічними вимірами на всьому протязі цього періоду показали, що сухий газ, котрий залишає зворотний холодильник над реактором, у будь-який час містив від 10 до 20% за обсягом водню, що відповідає парціальному тиску водню в реакторі в інтервалі, приблизно, 2 - 4 бар Протягом того ж періоду зразки водяної фази видаляли періодично з апарату для декантації над дистилятором

Після 1880 годин експлуатації потік сировини метанолу і потоки водяного й органічного рециркулюючого продукту з апарату для декантації поступово знижували і велику частину рідини в петлі синтезу переводили в дистиляційну колонку, за

допомогою чого майже уся вода і метиліодид і легкі фракції домішок у петлі синтезу були зібрані в апараті для декантації

Після охолодження реактора залишкову рідину в петлі синтезу, яка містить родієвий катализатор, злили Потім у реактор помістили оцтову кислоту і, додатково, воду і метиліодид з апарату для декантації і після цього помістили свіжоотриманий розчин катализатора, котрий містить родієвий катализатор карбонілювання в такій кількості, щоб одержати концентрацію родію в реакційному розчині між 500 і 600 частинами на мільйон за вагою Додатково в реактор помістили розчин тримеру ацетату рутенію, щоб досягти кінцевої концентрації рутенію в реакційному розчині, приблизно, 4400 частин на мільйон за вагою Пілотну установку знову запустили й встановили умови реакції, подібні з умовами попереднього 1500-годинного періоду

Пілотную установку експлуатували в цих умовах додаткові 1220 годин, протягом цього періоду періодично видаляли водяні зразки з апарату для декантації

На всьому протязі періоду 3100 годин водяні зразки, котрі видаляються з апарату для декантації, аналізували на ацетальдегід методом газової хроматографії

Аналізи показали, понад очікуваного, суттєве зниження концентрації ацетальдегіду у водяній фазі протягом періоду часу, наступного за зміною каталітичної системи

Протягом періоду 3100 годин експлуатації обмежене число зразків видаляли прямо з петлі синтезу і потім аналізували У період перед додаванням рутенію в петлю синтезу наступні кількості ацетальдегіду були виявлені в рідкій реакційній фазі 460 частин на мільйон (333год), 611 частин на мільйон (720год), 581 частин на мільйон (1439год) Після введення нової каталітичної системи були отримані наступні значення 220 частин на мільйон (2021год), 69 частин на мільйон (2223год), 81 частина на мільйон (2664год), 53 частини на мільйон (2985год)

Щоб підтвердити якість цільового продукту, зразки отриманої неочищеної оцтової кислоти аналізували методом газової хроматомас-спектрометрії з використанням методу, спеціально розробленого для визначення кількості гексиліодиду до менше, ніж однієї частини на мільярд У тих же зразках визначали кількість пропіонової кислоти Результати наведені в Таблиці 4

Таблиця 4

Годинник на потоці	Гексиліодид у неочищеному продукті (частини на млрд)	Пропіонова кислота в неочищеному продукті (частини на млрд)
220	6,8±2	1978
443	8,3±2	2179
653	8,8±2	1669
911	11,2±2	1820
1207	13,1±2	2117
1684	12,0±2	2372
(Заміна катализатору)		
1933	8,7±2	2345

Таблиця 4 (продовження)

Годинник на потоці	Гексиліодид у неочищеному продукті (частини на млрд)	Пропіонова кислота в неочищеному продукті (частини на млрд)
2070	10,7±2	2521
2109	9,4±2	2133
2178	5,1±2	1888
2234	0,7±0,5	2554
2463	≤0,5	2290
2970	≤0,5	2366

Дані в Таблиці 4 показують суттєве зниження кількості гексиліодиду в отриманій неочищеній

оцтовій кислоті, а також істотне підвищення кількості пропіонової кислоти