



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90468 (13) C2
(51) МПК

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРОДУКТУ КАРБОНІЛЮВАННЯ

1

(21) a200610341

(22) 09.02.2005

(24) 11.05.2010

(86) PCT/GB2005/000438, 09.02.2005

(31) 0404793.2

(32) 03.03.2004

(33) GB

(46) 11.05.2010, Бюл.№ 9, 2010 р.

(72) СМІТ УОРРЕН ДЖОН, GB

(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) EP 0353722 A, 07.02.1990

WO 98/57918 A, 23.12.1998

WO 01/07393 A, 01.02.2001

WO 03/014054 A, 20.02.2003

(57) 1. Спосіб одержання продукту карбонілювання шляхом контактування монооксиду вуглецю з вихідним матеріалом, який включає спирт і/або його реакційноздатну похідну, у паровій фазі з використанням гетерогенного гетерополікислотного катализатора, що включає один або декілька катіонів металів, вибраних з Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt, який **відрізняється** тим, що вихідний матеріал містить також принаймні 0,5 мас. % води.

2. Спосіб за п. 1, у якому вихідний матеріал включає 1 мас. %, зокрема принаймні 2 мас. %, краще принаймні 5 мас. % води.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому вихідний матеріал включає до 20 мас. %, зокрема до 15 мас. % води.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому вихідний матеріал включає від 5 до 15 мас. % води.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому вода у вихідному матеріалі є свіжою і/або рецикловою водою.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислота включає від 1 до 6 мас. % катіона або катіонів металу.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислотний катализатор включає катіон металу, вибраного з родію, іридію та міді.

8. Спосіб за п. 7, у якому катіоном металу є родій.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислота включає периферичний

2

атом, вибраний із групи, яка включає молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, хром і тантал, та центральний атом, вибраний із кремнію та фосфору.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислоту вибирають із групи, яка включає заміщені кремнієвольфрамові кислоти, кремніємолібденові кислоти, фосфорновольфрамові кислоти та фосфорномолібденові кислоти.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислота включає один або декілька додаткових катіонів, вибраних із залишкових водневих іонів та катіонів лужних металів.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому гетерополікислотний катализатор нанесений на носій.

13. Спосіб за п. 12, у якому носій вибирають із оксидного носія та неоксидного носія.

14. Спосіб за п. 13, у якому оксидний носій вибирають із групи, яка включає діоксид кремнію, оксид алюмінію, діоксид кремнію/глиноземи, цеоліти, глини, діатомові землі та діоксид титану.

15. Спосіб за п. 13, у якому неоксидний носій вибирають із групи, яка включає карбід кремнію, вугілля та органічні полімери.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 12-15, у якому гетерополікислота складає від 20 до 70 мас. % у перерахунку на загальну масу гетерополікислоти та носія.

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому спирт являє собою аліфатичний спирт із C₁-C₁₂.

18. Спосіб за п. 17, у якому спирт вибирають із метанолу, етанолу, пропанолу, ізопропанолу, бутанолів, пентанолів та гексанолів.

19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому реакційноздатну похідну спирту вибирають із принаймні одного з діалкілового ефіру, складного ефіру цього спирту та алкілгалогеніду.

20. Спосіб за п. 19, у якому реакційноздатну похідну вибирають із принаймні одного з метилацетату, диметилового ефіру та метилйодиду.

(13) C2

(11) 90468

(19) UA

21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому вихідний матеріал включає спирт і його реакційноздатну похідну.

22. Спосіб за п. 21, у якому реакційноздатна похідна являє собою простий ефір або складний ефір спирту.

23. Спосіб за п. 22, у якому простий ефір і/або складний ефір міститься в кількості до еквімолярної відносно кількості води у вихідному матеріалі.

24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому продукт карбонілювання вибирають із принаймні одного з карбонової кислоти та ефіру карбонової кислоти.

25. Спосіб за п. 24, у якому продукт карбонілювання вибирають із принаймні одного з оцтової кислоти та метилацетату.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому молярне відношення монооксиду вуглецю до спирту знаходиться в інтервалі від 5:1 до 15:1.

27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому вихідний матеріал включає також водень.

28. Спосіб за п. 27, у якому молярне відношення водню до монооксиду вуглецю знаходиться в інтервалі від 1:20 до 20:1.

29. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому монооксид вуглецю використовують у формі синтез-газу.

30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому процес проводять при температурі в інтервалі від 100 до 300 °C.

31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому процес проводять під манометричним тиском в інтервалі від 1 до 100 бар.

32. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому середньогодинна швидкість подачі газу знаходиться в інтервалі від 100 до 10000 год⁻¹.

33. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому процес проводять як безперервний процес.

Даний винахід загалом стосується одержання продукту карбонілювання шляхом карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної, зокрема одержання продукту карбонілювання паровим карбонілюванням спирту і/або його реакційноздатної похідної в присутності води та гетерогенного каталізатора карбонілювання.

Карбонілюванням метанолу, що каталізується родієм та промотується йодидом, у гомогенному рідкофазовому реакційному середовищі, зокрема так, як викладено, наприклад, в US3769329, може бути одержана оцтова кислота. Рідкофазове карбонілювання метанолу, яке каталізується родієм та промотується йодидом, являє собою добре відомий процес, який проводять у промисловому масштабі. Існує потреба в застосуванні гетерогенних каталізаторів карбонілювання з метою спростити відділення продукту від каталізатора.

Гетерогенні каталізатори карбонілювання та їх застосування описані в ряді патентних публікацій, які включають, наприклад WO98/57918, EP0885870 A1 та EP0353722 A2.

В WO98/57918 описаний спосіб одержання карбонової кислоти карбонілюванням спирту і/або його реакційноздатної похідної в рідкій фазі над гетерогенним каталізатором карбонілювання, який включає благородні метали групи VIII на полімерній смолі, яка має функціональні групи, які вибрані з азотовмісних гетероциклів. З метою зменшити вилуговування активних каталітичних матеріалів з матеріалу носія під час карбонілювання в процес карбонілювання додають водень.

В EP0885870 A1 описаний спосіб одержання карбонової кислоти і/або ангідридів карбонових кислот, який включає контактування спирту і/або ефіру карбонової кислоти, необов'язково води, першого гідрокарбілгалогеніду і/або гідрокарбілового ефірного реагенту та другого гідрокарбілгалогенідного промотору з монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, який включає нерозчинну імідазолвмісну смолу як носій металевих мате-

ріалів групи VIII. Цей спосіб можна здійснювати в рідкій або паровій фазі.

В EP0353722 A2 описаний спосіб парового карбонілювання одного або декількох спиртів, простих ефірів або неповних ефірів багатоатомних спиртів до складних ефірів і необов'язково до карбонових кислот над твердим каталізатором, який включає поліоксометалатний аніон, метал якого взятий із груп V та VI Періодичної таблиці елементів, такий як Mo, W, V, Nb, Cr та Ta, який утворює комплекс із принаймні одним катіоном групи VIIIA, таким як Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt.

В US6127432 описані способи перетворення вихідного матеріалу, який включає монооксид вуглецю та водень, у потік продуктів, який включає принаймні один зі складного ефіру, кислоти, ангідриду кислоти та їх суміші. В US 6127432 також описаний спосіб перетворення спирту, простого ефіру і/або неповного ефіру багатоатомного спирту в окиснені продукти, такі як складні ефіри, кислоти, ангідриди кислот та їх суміші, який може бути здійснений у паровій фазі над гетерогенним каталізатором карбонілювання спиртів, який вибраний із твердої надкислоти, глини, цеоліту або молекулярного сита. Каталізатори карбонілювання спиртів включають гетерополікислоти, які включають поліоксометалатний аніон, метали або суміш металів якого, вибраних з металів груп 4, 5, 6 та 7, утворюють комплекс із катіоном із представників металів груп 7, 8, 9, 10 і/або 11, таких як Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt. Краща гетерополікислота включає MW₁₂PO₄₀, де М означає Ir, Ru, Rh, Pd та їх сполучення. В US6127432 стверджується, що стабільність гетерогенного каталізатора карбонілювання спиртів покращують застосуванням у процесі карбонілювання водню або вихідного матеріалу, який містить водень.

При створенні даного винаходу було встановлено, що додаванням води у вихідний матеріал, який знаходиться у паровій фазі, у гетерогенному процесі карбонілювання, у якому використовують

гетерополікіслотний каталізатор, який включає один або декілька катіонів металів, досягають підвищеної активності каталізатора.

Відповідно, об'єктом даного винаходу є спосіб карбонілювання для одержання продукту карбонілювання введенням монооксиду вуглецю у контакт із вихідним матеріалом, який включає спирт і/або його реакційноздатну похідну, у паровій фазі з використанням гетерогенного гетерополікіслотного каталізатора, який включає один або декілька катіонів металів, вибраних з Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt, який характеризується тим, що в цьому вихідному матеріалі містяться також принаймні 0,5мас.% води.

У даному винаході пропонується також застосування у вихідному матеріалі, який направляється в процес карбонілювання, води в концентрації принаймні 0,5мас.% для підвищення активності гетерогенного гетерополікіслотного каталізатора, який включає один або декілька катіонів металів, вибраних з Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt, при одержанні продукту карбонілювання введенням монооксиду вуглецю в контакт зі спиртом і/або його реакційноздатною похідною у паровій фазі над згаданим каталізатором.

Водою може бути свіжа вода і/або рециклова вода.

У кращому варіанті вода (свіжа і/або рециклова) у вихідному матеріалі, який направляється в процес карбонілювання, міститься в концентрації принаймні 1 мас.%, зокрема принаймні 2 мас.%. У більш кращому варіанті вода у вихідному матеріалі, який направляється в процес карбонілювання, міститься в концентрації принаймні 5 мас.%. У кращому варіанті вода (свіжа і/або рециклова) у вихідному матеріалі, який направляється в процес карбонілювання, міститься в концентрації до 20мас.%, зокрема до 15мас.%. У найбільш кращому варіанті вода у вихідному матеріалі, який направляється в процес карбонілювання, міститься в концентрації від 5 до 15мас.%. Поняттям "гетерополікіслотний каталізатор, який включає один або декілька катіонів металів, вибраних з Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt", яке використовується у даному описі, позначають гетерополікіслоту, у якій один або декілька водневих іонів вільної гетерополікіслоти заміщені принаймні одним із представлених катіонів (надалі заміщена гетерополікіслота). На додаток до одного або декількох катіонів металів, які вибрані з Cu, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd та Pt, гетерополікіслота може включати додаткові катіони, такі як "залишкові" водневі іони і/або катіони лужних металів, вибраних з Li, Na, Rb та Cs.

Як правило аніон гетерополікіслоти включає від 2 до 18 зв'язаних атомами кисню атомів полівалентних металів, які в даній галузі техніки відомі як "периферичні" атоми. Ці периферичні атоми симетрично оточують один або декілька центральних атомів. Периферичні атоми звичайно являють собою один або декілька атомів молібдену, вольфраму, ванадію, ніобію та танталу, але ними можуть бути або вони можуть включати інші метали. Як центральні атоми звичайно використовують атоми кремнію або фосфору, але вони можуть

включати будь-який один з великої розмаїтості атомів груп I-VIII Періодичної таблиці елементів. До них належать, наприклад, іони двовалентної міді; іони двовалентних берилію, цинку, кобальту та нікелю; іони тривалентних бору, алюмінію, галію, заліза, церію, миш'яку, сурми, фосфору, вісмуту, хрому та родію; іони чотиривалентних кремнію, германію, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію та іони інших рідкісноземельних елементів; іони п'ятивалентних фосфору, миш'яку, ванадію, сурми; іони шестивалентного телуру та іони семивалентного йоду. Такі гетерополікіслоти відомі також як "поліоксоаніони", "поліоксометалати" або "металоксидні кластери". Структури деяких добре відомих аніонів одержали назву на честь перших дослідників у цій галузі техніки, наприклад, дані структури відомі як структури Кеггіна (Keggin), Уеллса-Доусона (Wells-Dawson) та Андерсона-Еванса-Перлова (Anderson-Evans-Perloff).

Кращі для застосування в способі відповідно до даного винаходу гетерополікіслоти включають один або декілька з молібдену, вольфраму, ванадію, ніобію, хрому та танталу як периферичні атоми і кремній або фосфор як центральні атоми.

Як правило, заміщена гетерополікіслота включає від 1 до 6мас.% замінного катіона металу, краще від 3 до 5мас.%. Заміщені гетерополікіслоти звичайно характеризуються високою молекулярною масою, наприклад в інтервалі від 2000 до 8000, бажано в інтервалі від 2000 до 4000, і можуть включати димерні комплекси.

У кращому варіанті заміщену гетерополікіслоту вибирають із заміщених кремнієвольфрамових кислот, кремніємолібденових кислот, фосфорновольфрамових кислот, фосфорномолібденових кислот, таких як заміщені гетерополікіслоти наступних вільних кислот:

12-вольфрамофосфорна кислота - $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

12-молібдофосфорна кислота - $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

12-вольфрамокремнієва кислота - $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

12-молібдокремнієва кислота - $\text{H}_3[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

У кращому варіанті катіон металу вибирають із одного або декількох з атомів родію, іридію та міді, він являє собою, зокрема, родієвий або іридієвий катіон. Родієвий є найбільш кращим катіоном металу.

Заміщена гетерополікіслота в кращому варіанті нанесена на носій. У доцільному варіанті носій може бути вибраний з оксидних носіїв, таких як діоксид кремнію, діоксид кремнію/глиноземи, цеоліти, глини, діатомові землі, діоксид титану та оксид алюмінію. Інші, неоксидні носії, які можна використовувати, включають карбід кремнію, органічні полімери, такі як зшиті полістироли та вугілля. Носій, такий як кремнієвмісний носій, у доцільному варіанті знаходиться у формі гранул, бісеру, кульок, екструдатів або таблеток.

Коли заміщену гетерополікіслоту наносять на носій, ця заміщена гетерополікіслота, як правило, міститься в кількості від 20 до 70мас.% від загаль-

ної маси нанесеної на носій заміщеної гетерополікислоти, тобто заміщена гетерополікислота складає від 20 до 70мас.% від загальної маси заміщеної гетерополікислоти та носія. Коли в кращому варіанті заміщену гетерополікислоту наносять на носій, ця заміщена гетерополікислота міститься в кількості від 30 до 65мас.% від загальної маси нанесеної на носій заміщеної гетерополікислоти.

У кращому варіанті спирт являє собою аліфатичний спирт, який містить від 1 до 12 вуглецевих атомів, краще від 1 до 6 вуглецевих атомів, включаючи сюди метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутаноли, пентаноли та гексаноли. Кращим спиртом є метанол.

Реакційноздатні похідні спирту, які можна використовувати як альтернативу або на додаток до спирту, включають один або декілька простих діалкілових ефірів, складних ефірів спирту та алкілгалогенідів. Прийнятні реакційноздатні похідні метанолу включають, наприклад, метилацетат, диметиловий ефір та метилйодид. Може бути також використана суміш спирту та його реакційноздатної похідної, наприклад суміш метанолу та метилацетату.

Коли спільно зі спиртом використовують реакційноздатну похідну, таку як простий ефір та складний ефір спирту, цей простий ефір і/або складний ефір міститься в кількості до еквімолярної відносно кількості води, яка знаходиться у вихідному матеріалі.

Реакційноздатну похідну, таку як простий ефір і складний ефір спирту, можна використовувати у вигляді свіжого вихідного матеріалу і/або одержаного з рециклового потоку.

Продукт карбонілювання являє собою карбонову кислоту і/або відповідний ефір карбонової кислоти. Таким чином, коли як спиртовий вихідний матеріал використовують метанол, продукт карбонілювання включає оцтову кислоту і/або метилацетат.

Під час процесу карбонілювання як побічний продукт естерифікації може бути одержана вода. Ця вода може бути повернена в реактор. Для того щоб підтримати цільову концентрацію води у вихідному матеріалі, який направляється в реактор, на додаток до всієї води, яка може бути повернена в процес, може виявитися необхідним додавання у вихідний матеріал для реакції карбонілювання "свіжої" води.

Монооксид вуглецю як реагент може бути по суті чистим або може включати домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази та парафінові вуглеводні з C₁-C₄.

Монооксид вуглецю (CO) може міститися в реакційному середовищі під будь-яким прийнятним парціальним тиском, таким як парціальний тиск принаймні 0,1 бар. Більш конкретно CO можна направляти в реактор при прийнятному молярному відношенні до спиртового вихідного матеріалу (і/або реакційноздатної похідної), бажано при молярному відношенні CO до спирту принаймні 1:1, зокрема принаймні 5:1 і/або до 20:1, найбільш краще в інтервалі від 5:1 до 15:1.

У кращому варіанті виконання даного винаходу реакцію карбонілювання можна проводити в

присутності водню. Водневий реагент можна направляти в реактор у вигляді по суті чистого водневого вихідного матеріалу або потік водневого вихідного матеріалу може включати домішки, такі як оксиди вуглецю та азот. Коли в способі за даним винаходом використовують водень, як джерело водню так і монооксиду вуглецю особливо доцільний синтез-газ.

Водень, коли його використовують, може міститися в реакційному середовищі в будь-якій прийнятній концентрації, зокрема під парціальним тиском принаймні 0,1 бар, причому його подають переважно або окремо, або в сполученні з монооксидом вуглецю, внаслідок чого молярне відношення водню до монооксиду вуглецю в реакторі становить принаймні 1:20, зокрема від 1:20 до 20:1, найбільш краще в інтервалі від 1:10 до 10:1.

Спосіб за винаходом можна здійснювати під тиском нижче атмосферного, але в кращому варіанті здійснюють під загальним манометричним тиском в інтервалі від 1 до 100 бар, краще від 1 до 20 бар.

У доцільному варіанті цей спосіб здійснюють при температурі в інтервалі від 100 до 300°C, причому практична верхня робоча температура залежить від термічної стійкості каталізатора. У кращому варіанті температура знаходиться в інтервалі від 150 до 250°C, найбільш краще в інтервалі від 200 до 250°C.

У доцільному варіанті цей спосіб здійснюють введенням реагентів у контакт із каталізатором при середньогодинній швидкості подачі газу (СШПГ) в інтервалі від 100 до 10000год⁻¹, краще значення СШПГ знаходиться в інтервалі від 500 до 5000год⁻¹.

Спосіб можна здійснювати проведенням періодичного або безперервного процесу, бажано у вигляді безперервного процесу.

Винахід далі проілюстрований з посиланням на наступні приклади.

Приклади

Приготування каталізатора А

Заміщений родієм гетерополікислотний каталізатор приготували в такий спосіб. RhCl₃•H₂O (фірма Aldrich, FW: 209,26, 0,774г) розчиняли в метанолі (приблизно 200мл) з перемішуванням протягом 30хв. Після перемішування родієвої суміші з перемішуванням протягом 1год додавали 12-вольфрамофосфорну кислоту (H₃[PW₁₂O₄₀]•xH₂O, фірма Aldrich, FW: 2280г/моль, 10,657г). Потім додавали 6,416г діоксиду кремнію (фірма Grace, сорту G57, FW: 60г/моль, з розміром частинок від 1 до 2мм). Далі розчин перемішували протягом 4год. Через 4год колбу перенесли в роторний випарник і під зниженим тиском 337мбар протягом 1год видаляли метанол з одержанням червоно-жовтогарячої твердої речовини. Цю тверду речовину подрібнювали із застосуванням ступки та товкачика й потім просівали з одержанням каталізатора з розміром частинок від 0,5 до 1,0мм.

Метод дослідження каталізатора

Проводили ряд експериментів з варіюванням концентрацій води у вихідному матеріалі і при двох різних середньогодинних швидкостях подачі газу (СШПГ).

Приклади 1-3

5мл (приблизно 5г) каталізатора А завантажували у кварцовий трубчастий реактор з опорною фриттою, яка розташована всередині трубки. Далі реактор вище каталізатора додатково заповнювали боросилікатним скляним бісером. Реактор розміщували в середині вертикальної печі з ізолюючою оболонкою у верхній частині та основі печі. У кварцовий реактор подавали монооксид вуглецю та метанол при молярному співвідношенні $\text{CO}:\text{MeOH}$ 9:1. У верхню частину реактора за допомогою витратоміра направляли монооксид вуглецю при швидкості газового потоку 150мл/хв. Після того як досягали стабільного потоку, після закінчення від 2 до 3хв, піч поступово нагрівали ($5^\circ\text{C}/\text{хв}$) до 100°C . Піч витримували при 100°C протягом 20хв для видалення з каталізатора основної частини води, і після закінчення цього часу піч поступово нагрівали ($5^\circ\text{C}/\text{хв}$) до 230°C . Систему залишали при підвищеній температурі протягом 15хв для повного урівноважування, а потім у верхню частину реактора за допомогою шприцевого насоса подавали рідкі метанол та воду (коли її використовували) (параметри потоку рідкого вихідного матеріалу див. нижче в таблиці 1). Рідкі та газоподібні реагенти проходили вниз по реактору й у рідинну пастку. Рідинна пастка включала змієвиковий конденсатор, занурений у крижану баню, де виділяли рідкі продукти. Газоподібні продукти скидали в атмосферу за допомогою Т-подібного елемента, який включав мембрану для відбирання

проб газу за допомогою газового шприца. Рідинну пастку як правило замінювали щогодини й у середині кожного відрізка часу відбирали пробу газу. Проби рідини аналізували в газовому хроматографі, обладнаному колонкою точки кипіння та ТҚД детектором. Проби газу аналізували в четириколонковому газовому хроматографі. Після реакції перед видаленням реактора з установки систему повністю продували азотом. СШПГ становила 1800/год. Продуктами реакції були оцтова кислота та метилацетат.

Результати прикладів 1-3 представлені нижче в таблиці 2.

Експеримент А

Метод дослідження каталізатора здійснювали так само, як у прикладах 1-3, за винятком того, що у вихідний матеріал для реакції карбонілювання води не додавали. Результати експерименту А представлені нижче в таблиці 2.

Приклади 4 та 5

Метод дослідження каталізатора здійснювали так само, як у прикладах 1-3, за винятком того, що СШПГ становила 900/год. і використовували 10мл каталізатора А. Результати експериментів 4-6 представлені нижче в таблиці 3.

Експеримент Б

Метод дослідження каталізатора здійснювали так само, як у прикладах 4 та 5, за винятком того, що у вихідний матеріал для реакції карбонілювання води не додавали. Результати експерименту Б представлені нижче в таблиці 3.

Таблиця 1

Параметри рідкого вихідного матеріалу

Вода у вихідному матеріалі (мас.%)	Швидкість подачі метанолу (мл/год)	Швидкість подачі H_2O (мл/год)
0	1,60	0,00
5	1,52	0,08
10	1,44	0,16
15	1,36	0,24

Таблиця 2

Результати для прикладів 1-3 та експерименту А
Умови: 230°C , манометричний тиск: 1 бар, час реакції: 3год.

Приклад / Експеримент	Вміст води (мас.%)	Перетворення MeOH (%)	Селективність відносно продукту (%)
А	0	17,8	94,0
1	5	22,7	95,8
2	10	32,8	95,9
3	15	29,3	95,5

Таблиця 3

Результати для прикладів 4 і 5 та експерименту Б
Умови: 230°C, манометричний тиск: 1 бар, час реакції: 3 год.

Приклад/ Експеримент	Вміст води (мас.%)	Перетворення MeOH (%)	Селективність відносно продукту (%)
Б	0	22,0	98,1
4	5	23,0	98,9
5	10	23,8	98,9

Результати, представлені в таблицях 2 та 3 показують, що збільшенням кількості води у вихідному матеріалі, який направляється в реакцію карбонілювання, може бути досягнуте покращене перетворення метанолу. У присутності води, яка подається спільно, відзначають також підвищення селективності щодо продукту в порівнянні з тим, що відбувається за її відсутності. В експериментах

при більш високих об'ємних швидкостях у реакторі також більш помітними стають підвищення активності та селективності. Так, зокрема, у прикладі 2 показано, що перетворення метанолу зростає з 17,8мас.% за відсутності спільної подачі води до 32,8мас.% при спільній подачі 10мас.% води, тоді як селективність відносно відповідного продукту збільшується з 94,0 до 95,9%.