

Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу, зокрема до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора карбонілювання та рутенієвого промотору.

Одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора та рутенієвого промотору описано, [наприклад, в US 5672743, EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249, EP-A-0849250, EP-A-0999198 та EP-A-1002785]. У таких рідкофазних процесах карбонілювання одержується оцтова кислота може бути виділена відводом рідкої композиції процесу карбонілювання з реактора карбонілювання та обробкою цієї композиції на одній або декількох стадіях розділення з метою виділити одержувану оцтову кислоту та повернути інші компоненти композиції в реактор карбонілювання.

Стабільність іридієвого каталізатора карбонілювання під час стадії виділення продукту є об'єктом декількох заявок на патенти, таких як, [наприклад, WO 96/14286 та EP-A-0616997].

[US 5237097] відноситься до способу карбонілювання, у якому рідкий розчин продукту карбонілювання направляють у зону розділення, у якій підтримують більш низький загальний тиск, ніж тиск у реакційній зоні, і одночасно при цьому вводять газ, який містить монооксид вуглецю, що спричинює абсолютний парціальний тиск до 30 фунтів/кв.дюйм (0,21 МПа) від загального тиску в зоні розділення. Кращим каталізатором, що містить метал групи VIII, є, як відзначено, родій, рутеній, паладій, кобальт або нікель, з яких родій, кобальт і нікель є, як відзначено, особливо кращими, але на прикладі проілюстрований тільки родій, що і складає об'єкт формули винаходу.

[EP-A-0728729] відноситься до способу очистки фракції карбонової кислоти, яка одержується рідкофазним карбонілюванням, у якому летучі іридієві і/або летучі співпромоторні (такі як рутенієві, осмієві та ренієві) забруднюючі домішки перетворюють у нелетучі форми введенням у контакт із йодидом у відсутності монооксиду вуглецю або при парціальному тиску монооксиду вуглецю нижче парціального тиску під час реакції карбонілювання. У заявці йдеться про те, що парціальний тиск монооксиду вуглецю може складати від 0 до 5 бар, переважно нижче 0,25 бар. Проблема випадання осаду в контурі повернення каталізатора в процес не розглядається.

Було встановлено, що в певних робочих умовах у процесі, що каталізується іридієм, одержання оцтової кислоти карбонілюванням, каталітична система (тобто іридієвий каталізатор і рутенієвий промотор) може осаджуватися та утворювати тверду речовину. Ця тверда речовина, як правило, являє собою суміш каталізатора та промотору та звичайно має червоне або червонувате забарвлення. Так, зокрема, утворення твердої речовини відбувається, коли рідку реакційну композицію пропускають через другу реакційну зону, в якій, щонайменше, 1% розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю вступає в реакцію з утворенням додаткової кількості оцтової кислоти, як це викладено в [EP-A-0846674].

Таким чином, усе ще зберігається потреба в удосконаленому способі карбонілювання, у якому зменшуються втрати промотору і/або каталізатора внаслідок утворення твердих часток під час виділення одержуваної оцтової кислоти.

Було встановлено, що стабільність каталітичної системи може бути поліпшена та втрати зменшені збереженням певної кількості монооксиду вуглецю під час стадії виділення оцтової кислоти та у необов'язковій додатковій реакційній зоні (зонах).

Таким чином, відповідно до даного винаходу пропонується спосіб одержання оцтової кислоти, причому цей спосіб включає стадії (1) карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного в першій реакційній зоні карбонілювання в рідкій реакційній композиції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, рутенієвий промотор, метилйодидний співкаталізатор, метилацетат, оцтову кислоту та воду;

(2) відводу рідкої реакційної композиції разом з розчиненими і/або захопленими монооксидом вуглецю та інших газів із зазначеної реакційної зони карбонілювання;

(3) необов'язкового пропускання цієї рідкої реакційної композиції, що відводиться, через одну або кілька наступних реакційних зон для витрати, щонайменше, частини розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю;

(4) пропускання згаданої композиції із стадії (2) та необов'язкової стадії (3) через одну або декілька стадій розділення однократним рівноважним випаровуванням з одержанням (I) парової фракції, яка включає компоненти, що здатні конденсуватися, та газ низького тиску, що відходить, причому ці компоненти, які здатні конденсуватися включають одержувану оцтову кислоту, а газ низького тиску, що відходить, включає монооксид вуглецю та інші гази, розчинені і/або захоплені з рідкою композицією, що відводиться, реакції карбонілювання та (II) рідкої фракції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, рутенієвий промотор та оцтову кислоту як розчинник;

(5) виділення компонентів, які здатні конденсуватися з газу низького тиску, що відходить, та

(6) повернення рідкої фракції із стадії розділення однократним рівноважним випаровуванням у першу реакційну зону карбонілювання,

де концентрацію монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, підтримують відповідно до формули:

$$Y > mX + C,$$

у якій Y означає молярну концентрацію монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, X означає концентрацію в масових частках на мільйон рутенію в рідкій реакційній композиції, m означає приблизно 0,012, а C означає приблизно -8,7.

Здійснення способу за даним винаходом розв'язує вищевказану технічну проблему збереженням кількості монооксиду вуглецю в контакті з промотором вище певного рівня. Це, як встановлено, зменшує втрати промотору і/або каталізатора внаслідок нестабільності під час стадій виділення одержуваної оцтової кислоти.

Не ґрунтуючись на будь-якій теорії, вважають, що випадання осаду, щонайменше, почасти відбувається завдяки утворенню полімерних форм рутенієвого промотору в зоні розділення однократним рівноважним випаровуванням.

Було встановлено, що хоча деяка нестабільність може бути припустимою, оскільки всі тверді частки, що

випали в осад, при поверненні в реактор карбонілювання здатні знову розчинятися, якщо нестабільність перевершує певний рівень, швидкість розчинення стає менше швидкості випадання осаду та відбувається зменшення в реакторі кількості рутенієвого промотору та іридієвого каталізатора. Це вимагає додавання додаткової кількості промотору та каталізатора для того, щоб зберегти загальну активність реактора.

Саме тверда речовина, що випала в осад, може обумовити технологічні проблеми, такі як втрата матеріалу та блокування технологічних і/або таких, що ведуть до приладів патрубків.

Перша реакційна зона може являти собою звичайну реакційну зону рідкофазного карбонілювання. Доцільний манометричний тиск під час реакції карбонілювання в першій реакційній зоні знаходиться в межах від 15 до 200 бар, краще від 15 до 100 бар, найкраще від 15 до 50 бар та, проте, ще більш краще від 18 до 35 бар. Доцільна температура реакції карбонілювання в першій реакційній зоні знаходиться в межах від 100 до 300°C, краще в межах від 150 до 220°C.

У кращому варіанті використовують дві реакційні зони, причому першу та другу реакційні зони розміщують в окремих реакційних посудинах із засобами для відводу з першої реакційної посудини та подачі в другу реакційну посудину рідкої реакційної композиції з першої реакційної посудини разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю. Така окрема друга реакційна посудина може включати секцію труби між першою реакційною посудиною та клапаном миттєвого випаровування рідкої реакційної композиції. У кращому варіанті ця труба заповнена рідиною. Як правило, співвідношення між довжиною труби та діаметром може становити приблизно 12:1, хоча можуть бути прийнятними як більш високі, так і більш низькі співвідношення між довжиною та діаметром.

З першої реакційної зони, як правило, відводять щонайменше, частину рідкої реакційної композиції разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, і щонайменше частину рідини, що відводиться, і розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю направляють у другу реакційну зону. У кращому варіанті в другу реакційну зону направляють власне кажучи всю рідку реакційну композицію разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, що відводиться із першої реакційної зони.

Друга реакційна зона може працювати при реакційній температурі в межах від 100 до 300°C, краще в межах від 150 до 230°C. Друга реакційна зона може працювати при більш високій температурі, ніж у першій реакційній зоні, причому це перевищення становить як правило до 20°C. Друга реакційна зона може працювати під манометричним реакційним тиском в межах від 10 до 200 бар, краще в межах від 15 до 100 бар. У кращому варіанті реакційний тиск у другій реакційній зоні такий же, як і реакційний тиск в першій реакційній зоні або нижчий. Прийнятна тривалість перебування рідкої реакційної композиції в другій реакційній зоні знаходиться в межах від 5 до 300с, краще від 10 до 100с.

При цьому в другу реакційну зону можна вводити монооксид вуглецю, на додаток до уведеного в другу реакційну зону розчиненому і/або захопленому монооксиду вуглецю. Такий додатковий монооксид вуглецю можна поєднувати з першою рідкою реакційною композицією перед введенням у другу реакційну зону і/або можна окремо направляти до однієї або декількох ділянок усередині другої реакційної зони. Такий додатковий монооксид вуглецю може включати домішки, такі як, наприклад, H_2 , N_2 , CO_2 та CH_4 . Цей додатковий монооксид вуглецю може складатися з газу високого тиску, що відходить, з першої реакційної зони, завдяки чому процес у першій реакційній зоні було б доцільно проводити під більш високим тиском CO , у результаті чого підвищується швидкість потоку монооксиду вуглецю, що подається в другу реакційну зону. Крім того, це могло б усунути потребу в обробці газу високого тиску, що відходить.

Джерелом цього додаткового монооксиду вуглецю може також служити інший потік газу, що містить монооксид вуглецю, такий як, наприклад, багатий монооксидом вуглецю потік з іншої установки.

У кращому варіанті в другій реакційній зоні витрачається більш ніж 10%, краще більш ніж 25%, найкраще більш ніж 50%, наприклад, щонайменше, 95% розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю, що міститься в реакційній композиції, що відводиться із першої реакційної зони.

У способі за даним винаходом прийнятні реакціноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметильовий ефір та метилйодид. Як реагенти в способі за даним винаходом можна використовувати суміш метанолу та його реакціноздатних похідних. Як співреагент для простих ефірних або складноефірних реагентів потрібна вода. У кращому варіанті як реагенти використовують метанол і/або метилацетат.

Внаслідок реакції з карбоною кислотою, що одержується, або розчинником, щонайменше, деяка кількість метанолу і/або його реакціноздатного похідного звичайно перетворюється й, отже, міститься в рідкій реакційній композиції у вигляді метилацетату. У кращому варіанті концентрації метилацетату в рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах незалежно знаходяться в межах від 1 до 70мас.%, більш краще від 2 до 50мас.%, найкраще від 3 до 35мас.%

У рідких реакційних композиціях *in situ* може утворюватися вода, наприклад внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом та одержуваною оцтовою кислотою. Воду можна вводити незалежно в першу та другу реакційні зони карбонілювання спільно або окремо від інших компонентів рідких реакційних композицій. Воду можна відділяти від інших компонентів реакційних композицій, що відводяться із реакційних зон, і можна повертати в процес в кількостях, що регулюються, для того, щоб підтримати в рідких реакційних композиціях необхідну концентрацію води. У кращому варіанті концентрації води в рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах незалежно знаходяться в межах від 0,1 до 20мас.%, краще від 1 до 15мас.% і, проте, найкраще від 1 до 10мас.%.

У кращому варіанті концентрація метилйодидного співкаталізатора в рідких композиціях реакції карбонілювання в першій і другій реакційних зонах незалежно знаходиться в межах від 1 до 20мас.% , краще від 2 до 16мас.% .

Іридієвий каталізатор у рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах може включати будь-яку іридійовмісну сполуку, що розчинна в рідких реакційних композиціях. Іридієвий каталізатор можна додавати в рідкі реакційні композиції в будь-якій прийнятній формі, у якій він розчиняється в рідких реакційних композиціях або здатний перетворюватися в розчинну форму. У кращому варіанті іридій можна використовувати у вигляді вільної від хлориду сполуки, такої як ацетати, що розчинна в одному або декількох

компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад у воді і/або оцтовій кислоті, і, таким чином, можна вводити в реакцію у вигляді розчинів у них. Приклади прийнятних іридієвмісних сполук, які можна додавати в рідку реакційну композицію, включають IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, металевий іридій, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, ацетат іридію, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ та гексахлор-іридій (4) кислоту $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, переважно вільні від хлориду комплекси іридію, такі як ацетати, оксалати та ацетоацетати.

Краща концентрація іридієвого каталізатора в рідких реакційних композиціях першої та другої реакційних зон незалежно знаходиться в межах від 100 до 6000 мас. част./млн іридію.

Рідкі реакційні композиції в першій і другій реакційних зонах додатково включають, щонайменше, один рутенієвий промотор. Промотор може являти собою будь-яку рутенієвмісну сполуку, що розчинна в рідких реакційних композиціях. Рутенієвий промотор можна додавати в рідкі реакційні композиції в будь-якій прийнятній формі, у якій він розчиняється в рідких реакційних композиціях або здатний перетворюватися в розчинну форму. У кращому варіанті рутенієву промоторну сполуку можна використовувати у вигляді вільних від хлориду сполук, таких як ацетати, які розчинні в одному або декількох компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад у воді і/або оцтовій кислоті, і, таким чином, її можна вводити в реакцію у вигляді її розчинів.

Приклади прийнятних рутенієвмісних сполук, які можна використовувати, включають хлорид рутенію(III), тригідрат хлориду рутенію(III), хлорид рутенію(IV), бромід рутенію(III), йодид рутенію(III), металевий рутеній, оксиди рутенію, формиат рутенію(III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3]^- \text{H}^+$, тетра(ацето)хлоррутеній(II, III), ацетат рутенію(III), пропіонат рутенію(III), бутират рутенію(III), пентакарбоніл рутенію, трирутенійдодекакарбоніл і змішані галокарбоніли рутенію, такі як димер дихлортрикакарбонілрутенію(II), димер дибромтрикарбонілрутенію(II) та інші рутенійорганічні комплекси, такі як тетрахлорбіс-(4-цимен)дирутеній(II), тетрахлорбіс-(бензол)дирутеній(II), полімер дихлор(циклоокта-1,5-дієн)рутенію(II) та трис-(ацетилацетонат)рутеній(III).

У кращому варіанті рутенієвмісні сполуки вільні від домішок, які створюють або утворюють *in situ* іоногенні йодиди, які здатні інгібувати реакцію, наприклад солі лужних або лужноземельних металів, або інших металів.

У кращому варіанті рутенієвий промотор міститься в ефективній кількості до межі його розчинності в рідких реакційних композиціях і/або будь-яких рідких технологічних потоках, що повертаються у реакційні зони карбонілювання із стадії виділення оцтової кислоти. У доцільному варіанті рутенієвий промотор міститься в рідких реакційних композиціях при молярному співвідношенні між кожним рутенієвим промотором та іридієм в межах [від 0,1 до 100]:1, краще [більш ніж 0,5]:1, більш краще [більш ніж 1]:1 і краще [до 20]:1, і найкраще [до 15]:1 й, проте, найкраще [до 10]:1.

Концентрація рутенієвого промотору в рідких реакційних композиціях у кожній з першої і другої реакційних зон незалежно становить менш ніж 6000 част./млн. Прийнятна концентрація промотору становить від 400 до 5000 част./млн., зокрема від 2000 до 4000 част./млн.

Хоча звичайно в кращому варіанті процес проводять при практичній відсутності доданої йодидної солі, тобто солі, що утворює або дисоціює з утворенням йодидного іона, у деяких умовах присутність такої солі припустимо. Відповідно, у рідкій реакційній композиції варто підтримувати мінімальну концентрацію або виключати іоногенні забруднюючі домішки. Такі як, наприклад, (а) метали, що кородуються, зокрема нікель, залізо та хром, і (б) фосфіни, азотовмісні сполуки або ліганди, які здатні до кватернізації *in situ*, оскільки вони в загальному здатні негативно впливати на протікання реакції внаслідок утворення в рідкій реакційній композиції іонів I^- , які негативно впливають на швидкість реакції. Деякі забруднюючі домішки від корозії металів, наприклад таких, як молібден, виявляються, як було встановлено, менш сприйнятливими до виділення іонів I^- . Концентрацію металів, що кородуються, та які негативно впливають на швидкість протікання реакції, можна звести до мінімальної застосуванням прийнятних, стійких до корозії конструкційних матеріалів. Подібним же чином необхідно підтримувати мінімальну концентрацію таких забруднюючих домішок, як йодиди лужних металів, наприклад йодиду літію. Концентрацію металів, що кородуються, та інших іоногенних домішок можна зменшити з використанням шару іонообмінної смоли, прийнятної для обробки реакційної композиції, або, що краще, потоку з каталізатором, що повертається в процес. Такий спосіб [описаний в US 4007130]. У кращому варіанті вміст іоногенних забруднюючих домішок підтримують на рівні нижче концентрації, при якій вони обумовили б виділення в рідкій реакційній композиції менш ніж 500 част./млн. I^- , краще менш ніж 250 част./млн. I^- , найкраще менш ніж 50 част./млн.

Монооксид вуглецю як реагент для реакцій карбонілювання може бути практично чистим або може включати інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, вода та парафінові C_1 - C_4 вуглеводні. У кращому варіанті концентрацію водню, що міститься в монооксиді вуглецю та утворюється *in situ* внаслідок реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, наприклад при парціальному тиску нижче 1 бар, оскільки його присутність може привести до утворення продуктів гідрогенізації. Доцільний парціальний тиск монооксиду вуглецю в першій і другій реакційних зонах перебуває незалежно в межах від 1 до 70 бар, краще від 1 до 35 бар, і найкраще від 1 до 15 бар.

Одержувану карбонову кислоту можна рекуперувати із другої реакційної зони та необов'язково разом із продуктом з першої реакційної зони або окремо від нього виділяти шляхом однократного рівноважного випаровування. У процесі відділення однократним рівноважним випаровуванням рідку реакційну композицію направляють у зону однократного рівноважного випаровування через клапан миттєвого випаровування. Зона розділення однократним рівноважним випаровуванням може являти собою посудину для адіабатичного однократного рівноважного випаровування або може бути оснащена додатковим нагрівальним засобом. У зоні розділення однократним рівноважним випаровуванням рідку фракцію, що включає більшу частину іридієвого каталізатора та більшу частину рутенієвого промотору, відокремлюють від парової фракції, що містить оцтову кислоту, реагент, що карбонілюється, воду, метилйодидний співкаталізатор карбонілювання та гази, що не конденсуються, такі як азот, монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, причому цю рідку фракцію повертають у першу реакційну зону, а парову фракцію направляють в одну або кілька дистиляційних зон. У першій дистиляційній зоні одержувану оцтову кислоту відокремлюють від легких компонентів (метилйодид і

метилацетат). Ці легкі компоненти видаляють у вигляді головного погону та повертають у першу і/або другу реакційні зони. Також у вигляді головного погону видаляють газ низького тиску, що відходить, який включає гази, що не конденсуються, такі як азот, монооксид вуглецю, водень та діоксид вуглецю. Такий потік газу низького тиску, що відходить, можна пропускати через секцію обробки газу, що відходить, для видалення здатних конденсуватися матеріалів, таких як метилйодид, наприклад перед скиданням в атмосферу через факел.

Відповідно до даного винаходу концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, повинна перевищувати концентрацію, визначену за концентрацією рутенію відповідно до формули $Y > mX + C$

Доцільна концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, становить, щонайменше, 30 мольних %, зокрема від 30 до 60 мольних %, наприклад від 30 до 40 мольних %, а концентрація рутенію в рідкій реакційній композиції дорівнює до 3000 мас.част./млн.

У кращому варіанті концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, становить, щонайменше, 50 мольних %, краще в межах від 50 до 60 мольних %, а концентрація рутенію в рідкій реакційній композиції дорівнює до 6000 мас.част./млн.

У більш кращому варіанті концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, становить, щонайменше, 55 мольних %, зокрема в межах від 55 до 65 мольних %, а концентрація рутенію в рідкій реакційній композиції дорівнює до 5500 мас.част./млн.

Оцтову кислоту, одержану за способом відповідно до даного винаходу, можна додатково очищати звичайними способами, наприклад додатковою дистиляцією для видалення домішок, таких як вода, реагент, що карбонілюється, який не прореагував і/або його складноефірне похідне та більше висококиплячі побічні продукти.

У кращому варіанті спосіб за даним винаходом здійснюють у вигляді безперервного процесу.

Даний винахід далі проілюстрований тільки на прикладах і з посиланням на наступні приклади та Фіг.1 та 2. На Фіг.1 наведена принципова схема установки, що застосовується в прикладах. На Фіг.2 наведений графік впливів концентрації монооксиду вуглецю та рутенію на випадання в осад твердих часток.

Експеримент А та приклади/експерименти 1-18.

Застосовували установку, представлену на Фіг.1. Якщо звернутися до Фіг.1, установка включала перший реактор (1) карбонілювання з мішалкою, другий реактор (2) карбонілювання, посудину (3) для однократного рівноважного випаровування та дистиляційну колону (не показана).

Метанол технічного сорту, який використовують для промивання газу, що відходить, карбонілювали в 6-літровому першому реакторі (1) у присутності іридієвого каталізатора карбонілювання та рутенієвого промотору під манометричним тиском 27,6 бар ($2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$) і при температурі 190°C. Перший реактор (1) обладнали пропелерною мішалкою (4) і відбійною кліткою (не показана) для гарантії гомогенного змішування рідких і газоподібних реагентів. З товстостінних пляшок монооксид вуглецю подавали в перший реактор (1) через барботер (5), закріплений під мішалкою (4). З метою звести до мінімуму доступ заліза в перший реактор (1) монооксид вуглецю пропускали через вугільний фільтр (не показаний). Сорочка (не показана), у якій циркулювало гаряче масло, давала можливість підтримувати постійну реакційну температуру реакційної рідини в першому реакторі (1). Як міру швидкості утворення твердих часток використовували швидкість засмічення в осередку для ближньої ІЧ-області спектра, розміщеної на контурі для відбору проб реактора. Він працював при 90°C і розміщувався на випускному пристрої реактора (лінія однократного рівноважного випаровування) безпосередньо перед клапаном миттєвого випаровування. Засмічення визначали в одиницях поглинання/день.

Для видалення інертних компонентів газ високого тиску, що відходить, відводили з першого реактора (1) по лінії (6). Його пропускали через холодильник (не показаний) з наступним зниженням тиску при проходженні через клапан (7) і з наступною подачею в промивну систему. Рідку реакційну композицію відводили з першого реактора (1) униз по вертикальному стояку (8) і по лінії (9) направляли в посудину (3) для однократного рівноважного випаровування з регулюванням рівня в реакторі. У посудині (3) для однократного рівноважного випаровування рідку реакційну композицію піддавали миттєвому випаровуванню зі зниженням манометричного тиску до 1,48 бар ($1,48 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$). Суміш, що утворилася, пару та рідини розділяли, багату каталізатором рідину повертали в перший реактор (1) по лінії (10) через насос (не показаний), а пари пропускали через каплевідбійник (12), а потім у вигляді пару подавали безпосередньо в дистиляційну колону (не показана).

Простір другого реактора (2) був з'єднаний з лінією (9) однократного рівноважного випаровування, він був обладнаний стопорними клапанами, внаслідок чого потік, що виходив з першого реактора (1), або направляли безпосередньо до клапана миттєвого випаровування, або безпосередньо через другий реактор (2) до клапана миттєвого випаровування. Другий реактор (2) являв собою трубку діаметром 2,5 см, довжиною 30 см і разом з відповідними трубопроводами мав об'єм або приблизно 4%, або 8% від обсягу першого реактора (1). Ця трубка була розміщена паралельно лінії (9) однократного рівноважного випаровування та оснащена засобом подачі додаткової кількості монооксиду вуглецю по лінії 14. Другий реактор (2) працював під таким же тиском, як і перший реактор (1).

Пара з каплевідбійника (12), що надходив у дистиляційну колону (не показана), де водну оцтову кислоту відокремлювали від пару через бічний засіб для відводу (не показано) дистиляційної колони (не показана), додатково очищали та сушили в системі очистки (не показана), а газ низького тиску, що відходить, який включав монооксид вуглецю, направляли в скруббер (не показаний), після чого спалювали у факелі.

Експеримент А

Із застосуванням установки та способу, описаних з посиланням на Фіг.1, де потік, що виходив з першого реактора (1), направляли безпосередньо до клапана миттєвого випаровування (тобто другого реактора не застосовували), метанол карбонілювали в першому реакторі (1) при 190°C і під загальним манометричним тиском 27,6 бар ($2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$). Рідку реакційну композицію відводили з першого реактора (1) по лінії (9). Рідка реакційна композиція в першому реакторі (1) включала приблизно 7 мас % метилйодиду, приблизно 10 мас %

метилацетату, приблизно 4мас.% води, приблизно 79мас.% оцтової кислоти, 1450част./млн. іридію та 4450част./млн. рутенію. Цю рідку реакційну композицію з першого реактора (1) направляли в посудину (3) для розділення однократним рівноважним випаровуванням, що працювала під манометричним тиском 1,48 бар ($1,48 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$). Швидкість засмічення визначали з використанням даних аналізу в ближній ІЧ-області спектра, як це описано вище, результати представлені в таблиці 2.

Приклад 1

Із застосуванням установки та способу, описаних з посиланням на Фіг.1, метанол карбонілювали в першому реакторі (1) при 190°C та під загальним манометричним тиском 27,6 бар ($2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$). Рідку реакційну композицію відводили з першого реактора (1) по лінії (9). Рідка реакційна композиція в першому реакторі (1) включала приблизно 7мас.% метилйодиду, 11мас.% метилацетату, 4мас.% води, приблизно 78мас.% оцтової кислоти, 1520част./млн. іридію та 4410част./млн. рутенію. Потім рідку реакційну композицію, відведену з першого реактора (1), направляли в другий реактор (2). Цю рідку реакційну композицію додатково карбонілювали в другому реакторі (2) при середній температурі 190°C та під загальним манометричним тиском 27,6 бар ($2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$) із тривалістю перебування 40-50с.

Рідку реакційну композицію із другого реактора (2) направляли в посудину (3) для розділення однократним рівноважним випаровуванням, що працювала під манометричним тиском 1,48 бар ($1,48 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$). Швидкість засмічення визначали з використанням даних аналізу в ближній ІЧ-області спектра так, як це описано вище, результати представлені в таблиці 2.

Приклади 2-4

Експеримент прикладу 1 повторювали при робочих умовах, представлених у таблиці 1. Концентрації рутенію та монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, варіювали так, як показано в таблиці 2.

Експерименти 5-18

Процес прикладу 1 повторювали при робочих умовах, представлених у таблиці 1, за винятком того, що або концентрація рутенію перевищувала 6000част./млн., або концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, була нижча ніж 50 мольних %. Концентрації рутенію та монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, наведені в таблиці 2.

Таблиця 1

	[H ₂ O] мас. %	[Me] мас. %	[MeOAc] мас. %	[Ir] част./млн	[Ru] част./млн	2-й реактор подача CO, г/год.	2-й реактор об.%
Експеримент А	4,4	6,5	9,6	1450	4450	-	-
Приклад 1	4,3	6,9	11,2	1460	4330	200	8
Приклад 2	4,1	6,1	7,7	1460	4300	200	8
Приклад 3	4,2	7,0	10,1	1440	3370	200	8
Приклад 4	4,1	7,0	10,6	1530	4920	100	4
Експеримент 5	4,1	7,3	10,6	1520	4410	-	8
Експеримент 6	3,8	6,2	8,8	1390	4220	130	8
Експеримент 7	4,5	7,6	10,6	1400	4270	120	8
Експеримент 8	4,2	6,7	11,0	1460	3230	140	8
Експеримент 9	4,2	6,7	10,4	1460	3220	90	8
Експеримент 10	4,4	6,8	10,6	1450	3210	50	8
Експеримент 11	4,4	6,8	10,8	1420	2980	10	8
Експеримент 12	4,4	6,5	10,1	1490	6210	200	8
Експеримент 13	3,8	6,5	9,7	1480	6110	150	8
Експеримент 14	3,9	6,7	10,5	1420	5750	100	8
Експеримент 15	3,8	6,5	10,2	1510	4830	10	4
Експеримент 16	5,1	6,9	12,6	1830	2430	0	8
Експеримент 17	4,6	7,5	13,5	1970	2490	0	8
Експеримент 18	4,6	6,9	9,7	1550	2880	0	8

Таблиця 2

	[Ru] част./млн	Швидкість карбонілювання, моль/л/год.	Абсол. парц. тиск CO, бар	Газ, що відходить, н.т. [CO] мольних %	Швидкість засмічення од. поглин./день	2-й реактор, темп, на виході
Експеримент А	4450	22,0	8,3	48	0,01	-
Приклад 1	4430	24,2	7,8	56	0,01	192,7
Приклад 2	4300	23,6	9,5	63	0,01	194,0
Приклад 3	3370	26,2	11,5	57	0,01	195,9
Приклад 4	4920	27,2	11,8	57	0,00	188,5
Експеримент 5	4410	25,2	8,2	32	0,11	
Експеримент 6	4220	23,9	8,2	45	0,11	193,5
Експеримент 7	4270	28,9	9,7	45	0,20	195,4
Експеримент 8	3230	26,8	11,2	42	0,06	196,3
Експеримент 9	3220	24,9	10,7	31	0,08	195,7
Експеримент 10	3210	24,4	10,2	23	0,06	194,6
Експеримент 11	2980	23,5	9,9	13	0,15	193,0
Експеримент 12	6210	28,9	9,8	55	0,02	196,0
Експеримент 13	6110	30,1	10,1	47	0,22	196,2
Експеримент 14	5750	29,2	10,3	39	0,42	195,6
Експеримент 15	4830	27,4	11,7	42	0,02	189,3
Експеримент 16	2430	25,3	9,7	18	0,05	

Експеримент 17	2490	24,6	6,2	7	0,30	
Експеримент 18	2880	17,7	8,1	10	0,08	

З оцінки результатів прикладів 1-4 та експериментів 5-18 очевидно, що коли концентрація рутенієвого промотору нижче ніж 6000 част./млн., а концентрація монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, становить, щонайменше, 50 мольних %, випадання осаду (засмічення) фактично не відбувається. Крім того, очевидно, що ступінь осадження знаходиться у відповідності з осадженням, що відбувається у відсутності другого реактора. Коли концентрації рутенієвого промотору та монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, виходять за межі цих діапазонів, швидкість випадання осаду твердих часток (засмічення) виявляється значною.

Приклади 19-22, експеримент 23.

Експеримент прикладу 1 повторювали при робочих умовах, наведених у таблиці 3. Концентрації рутенію та монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, варіювали так, як показано в таблиці 4.

Таблиця 3

	[H ₂ O] мас. %	[MeI] мас. %	[MeOAc] мас. %	[Ir] част. /млн	[Ru] част. /млн	2-й реак-тор подача CO, г/год	2-й реактор об. %
Приклад 19	5,3	7,0	12,9	1370	4160	-	-
Приклад 20	4,9	6,2	12,5	1750	3980	0	4
Приклад 21	5,0	6,9	12,8	1270	3790	0	4
Приклад 22	4,8	6,7	13,0	1180	3490	-	-
Експеримент 23	5,0	6,8	12,6	1750	3850	0	4

Таблиця 4

	[Ru] част. /млн	Швидкість карбоні- лювання, молей/л/год	Абсол. парц. тиск CO, бар	Газ, що відходить, н.т. [CO] мольних %	Швидкість засмічення, од.поглин./день
Приклад 19	4160	20,2	9,3	60	0,000
Приклад 20	3980	22,3	9,4	37	-0,001
Приклад 21	3790	19,9	9,9	44	0,003
Приклад 22	3490	18,8	9,4	59	-0,001
Експеримент 23	3850	22,1	9,0	30	-0,001

Приклади 24-26 та експерименти 27-34.

Процес прикладу 1 повторювали при робочих умовах, наведених у таблиці 5. Концентрації рутенію та монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, варіювали так, як показано в таблиці 6. Швидкість засмічення визначали по нагромадженню твердої речовини на фільтрі, розміщеному в лінії повернення каталізатора.

Таблиця 5

	[H ₂ O] мас. %	[MeI] мас. %	[MeOAc] мас. %	[Ir] част./млн	[Ru] част./млн	2-й реактор подача CO, г/год.	2-й реактор об. %
Приклад 24	4,9	6,8	12,1	1530	3440	90	8
Приклад 25	4,7	5,9	12,2	1390	3220	80	8
Приклад 26	5,2	6,7	11,7	1580	3370	40	8
Експеримент 27	4,8	7,2	11,2	1670	3650	60	8
Експеримент 28	5,0	7Д	11,9	1570	3380	20	8
Експеримент 29	5,2	6,6	11,9	1570	3380	0	8
Експеримент 30	4,4	6,5	11,5	1650	4360	60	8
Експеримент 31	4,9	6,1	11,8	1680	5130	60	8
Експеримент 32	4,8	6,7	12,3	1480	4910	60	8
Експеримент 33	5,0	6,9	11,8	1410	5780	60	8
Експеримент 34	4,3	6,2	9,8	1590	6260	60	8

Таблиця 6

	[Ru] част./млн	Швидкість карбоні- лювання, молей/л/год.	Абсол. парц. тиск CO, бар	Газ, що відходить, н.т. [CO] мольних %	Швидкість засмічення, г/год.
Приклад 24	3440	22,1	9,5	57	0,0038
Приклад 25	3220	21,3	9,3	52	0,0034
Приклад 26	3370	21,0	9,8	35	0,0037
Експеримент 27	3650	21,5	9,3	45	0,0088
Експеримент 28	3380	20,9	9,6	27	0,0043
Експеримент 29	3380	20,2	9,9	12	0,0063
Експеримент 30	4360	21,5	9,2	43	0,0112
Експеримент 31	5130	22,6	9,9	42	0,0123
Експеримент 32	4910	22,6	8,2	43	0,0116
Експеримент 33	5780	21,9	9,0	40	0,0090
Експеримент 34	6260	23,9	9,9	41	0,0143

При порівнянні результатів прикладів 24-26 з результатами експериментів 27-34 у таблиці 6 можна чітко

побачити, що коли концентрацію монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, підтримують відповідно до формули:

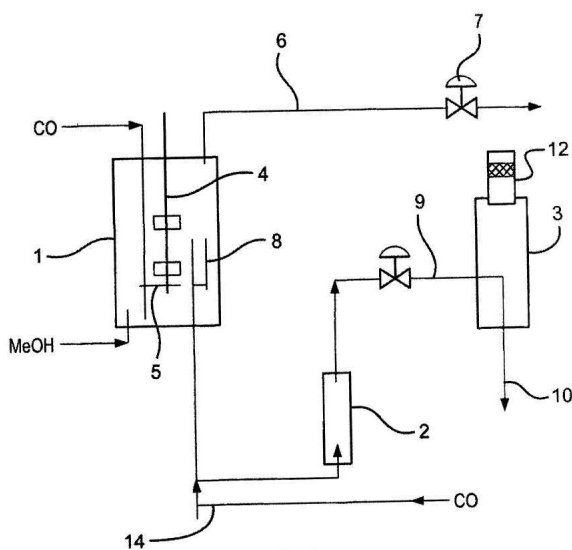
$$Y > mX + C,$$

у якій Y означає молярну концентрацію монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, X означає концентрацію рутенію в масових частках на мільйон у рідкій реакційній композиції, m означає приблизно 0,012, а C означає приблизно -8,7, швидкість засмічення помітно зменшується.

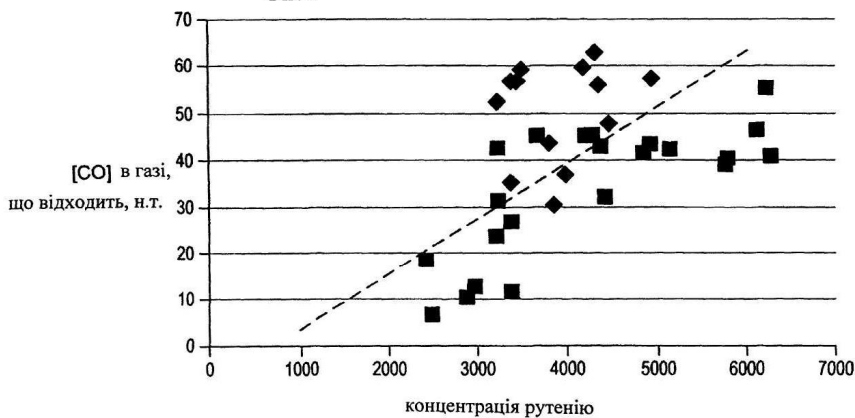
На Фіг.2 графічно проілюстрований взаємозв'язок між концентрацією монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, концентрацією рутенію та утворенням твердих часток. Наведені на графіку крапки є результатами, досягнутими в прикладах та експериментах, які представлені у вищенаведених таблицях 1-6. За даними графіка здійснювали кореляцію (пунктирна лінія), яка вказує на те, що коли концентрацію монооксиду вуглецю Y у газі низького тиску, що відходить, підтримують відповідно до формули:

$$Y > mX + C,$$

у якій Y означає молярну концентрацію монооксиду вуглецю в газі низького тиску, що відходить, X означає концентрацію рутенію в масових частках на мільйон у рідкій реакційній композиції, m означає приблизно 0,012, а C позначає приблизно -8,7, утворення твердих часток послаблюється. Коли швидкість засмічення перевищує 0,01од.погл./день або 0,004г/год., вважають, що відбувається утворення твердих часток.



Фіг. 1



Фіг. 2

ключ ◆ осад не утворювався
 ■ випадав осад
 — — апроксимована краще за все гранична лінія