

Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти і, зокрема, до способу одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання в присутності іридієвого каталізатора, метилйодиду як співкаталізатора, та промотору.

Одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу в присутності іридієвого каталізатора та промотору, такого як рутеній, описано, наприклад, у документах EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249 та EP-A-1002785.

У заявці WO-A-95/31426 описаний спосіб одержання карбонових кислот або їх ефірів, що мають  $(n+1)$  атомів вуглецю шляхом взаємодії в рідкій фазі монооксиду вуглецю, щонайменше, з одним спиртом, що має  $n$  атомів вуглецю в присутності каталітичної системи на основі сполуки іридію та галогену, як співкаталізатор. Цей спосіб характеризується тим, що в реакційному середовищі підтримують об'ємну концентрацію води між величиною більшою ніж 0 та 10%, звичайно між 0,5 та 8%, краще між 2 та 8%; концентрація ефіру, що відповідає карбоновій кислоті, та спирту змінюється між 2 та 40%; та йодиди в розчиненому вигляді містяться в такій кількості, щоб атомне відношення йодидів до іридію змінювалося між величиною більшою ніж 0 та 10, звичайно між величиною більшою ніж 0 та 3, краще між величиною більшою ніж 0 та 1,5. Концентрацію галогенового співкаталізатора в реакційному середовищі підтримують між величиною більшою ніж 0 та 10%, звичайно між 0,5 та 8%, краще між 1 та 6%. Придатні йодиди включають йодиди лужноземельних та лужних металів та конкретно йодид літію. В іншому варіанті каталізатор способу за WO-A-95/31426 є непромотованим.

У документі EP-A-0643034 описаний спосіб карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатної похідної у присутності оцтової кислоти, іридієвого каталізатора, метилйодиду, щонайменше, невеликої кількості води, метилацетату та промотору, вибраного з рутенію та осмію. У документі EP-A-0643034 відзначено, що концентрацію в рідкому реакційному середовищі іонних домішок, таких як, наприклад, (а) корозійні метали, зокрема нікель, залізо та хром і (б) фосфіни, або азотовмісні сполуки, або ліганди, що можуть утворити четвертинну сполуку *in situ*, необхідно підтримувати мінімальною, оскільки ці домішки можуть виявляти шкідливий вплив на протікання реакції, утворюючи іони йоду ( $I^-$ ) у рідкому реакційному середовищі, що негативно впливає на швидкість реакції. Крім того, відзначено, що концентрацію таких домішок, як йодиди лужних металів, наприклад, йодиду літію необхідно підтримувати мінімальною.

У заявці WO-A-96/237757, що відноситься до одержання карбоксилатів іридію та їх застосуванню, наприклад, у процесах карбонілювання, відсутнє згадування про застосування промоторів; на відміну від WO-A-95/314326, стверджується, що йодиди лужноземельних та лужних металів переважно випускаються, тому що їх присутність може негативно впливати на кінетику та селективність наступних реакцій, у яких карбоксилат іридію буде використовуватися як каталізатор.

У певних технологічних умовах спостерігається, що каталітична система (іридій та рутенієвий промотор) може давати осад. Для забезпечення зниження втрат каталізатора та промотору запропонований ефективний спосіб - додавання стабілізуючої сполуки, що запобігає або, щонайменше, послаблює осадження каталітичної системи з технологічних потоків. Це особливо важливо для потоків добування продукту - оцтової кислоти, оскільки в деякий момент після реакції тиск монооксиду вуглецю знижується, і тому зростає ймовірність осадження частини каталітичної системи з розчину.

Крім того, відзначено, що осадження каталітичної системи відбувається, коли цей спосіб здійснюється при відносно високій концентрації промотору, наприклад, при молярному співвідношенні Ru до Ir що дорівнює, щонайменше, 2:1. Аналогічно, осадження може також являти собою проблему для промоторів іншого типу, наприклад, таких, які містять осмій або реній.

Таким чином, існує потреба в удосконаленні способу карбонілювання з іридієвим каталізатором та промотором, у якому запобігаються або зменшуються втрати каталізатора та промотору.

У даному винаході зазначена вище технологічна проблема була вирішена шляхом використання певних вибраних йодидів у малій концентрації. Ці йодиди сповільнюють утворення нерозчинних або слабо розчинних компонентів каталітичної системи, таких як рутенійові комплекси. Застосування малих концентрацій вибраних йодидів також забезпечує додаткову перевагу, яка полягає в тому, що може бути підвищена стабільність каталітичної системи, без побічного ефекту істотного зниження швидкості карбонілювання. Крім того, застосування стабілізуючої сполуки дозволяє використовувати знижений зміст монооксиду вуглецю, зокрема, у другій реакційній зоні і/або в секції виділення продукту - оцтової кислоти, що забезпечує отримання економічних переваг.

Доцільно, малі концентрації вибраних йодидів можуть бути використані для зменшення вмісту осаду каталітичної системи, після того як він утворився, тобто, йодиди сприяють солюбілізації (розчиненню) осаду, що утворився.

Відповідно, даний винахід також забезпечує спосіб одержання оцтової кислоти за допомогою карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в реакційній зоні карбонілювання, яка містить рідке реакційне середовище, що включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, деяку кількість води, оцтову кислоту, метилацетат, щонайменше, один промотор, вибраний з рутенію, осмію і ренію та стабілізуючу сполуку, вибрану з групи, що складається з йодидів лужноземельних металів, йодидів лужних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $I^-$ , солей, здатних генерувати  $I^-$ , та суміші з двох або більше таких сполук, причому молярне відношення промотору до іридію складає більш ніж 2:1, а молярне відношення стабілізуючої сполуки до іридію знаходиться в діапазоні (від більш, ніж 0 до 5):1.

Крім того, даний винахід забезпечує застосування сполуки, вибраної з групи, що складається з йодидів лужноземельних металів, йодидів лужних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $I^-$ , солей, здатних генерувати  $I^-$ , та сумішей з двох або більше таких сполук, для того, щоб стабілізувати каталізатор і/або промотор при зниженому вмісті монооксиду вуглецю в способі одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в реакційній зоні карбонілювання, що містить рідке реакційне середовище, яке включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, деяку кількість води, оцтову кислоту, метилацетат,

щонайменше, один промотор, вибраний з рутенію, осмію та ренію.

Крім того, даний винахід забезпечує застосування сполуки, вибраної з групи, що складається з йодидів лужноземельних металів, йодидів лужних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $I^-$ , солей, здатних генерувати  $I^-$ , та сумішей із двох або більше таких сполук, для того щоб стабілізувати каталізатор і/або промотор при зниженому вмісті монооксиду вуглецю в способі одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу, і/або його реакційноздатної похідної, монооксидом вуглецю в реакційній зоні карбонілювання, яка містить рідке реакційне середовище, що включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, деяку кількість води, оцтову кислоту, метилацетат, щонайменше, один промотор, вибраний з рутенію, осмію та ренію, причому молярне відношення зазначеної сполуки до іридію знаходиться в діапазоні (від більш, ніж 0 до 5):1.

Реакційна зона може являти собою традиційну реакційну зону карбонілювання в рідкій фазі. Бажано, щоб тиск у процесі карбонілювання в першій реакційній зоні знаходився в діапазоні від 15 до 200 бар надл., краще від 15 до 100 бар надл., більш краще від 15 до 50 бар надл. і найкраще від 18 до 35 бар надл. Бажано, щоб температура в процесі карбонілювання в першій реакційній зоні знаходилася в діапазоні від 100 до 300°C, краще в діапазоні від 150 до 220°C.

Переважно використовуються дві реакційні зони, причому перша та друга реакційні зони знаходяться в окремих реакторах, оснащених пристроєм для виводу суміші з першого реактора і пропускання в другий реактор рідкого реакційного середовища з першого реактора з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю. Такий окремий другий реактор може містити секцію трубопроводу між першим реактором та клапаном для швидкого випаровування рідкого реакційного середовища. Переважно ця труба заповнена рідиною. Звичайно відношення довжини трубопроводу до діаметра може складати приблизно 12:1, хоча можуть бути використані як більш високе, так і менше відношення довжини трубопроводу до діаметра.

Звичайно, щонайменше, частина рідкого реакційного середовища разом з розчиненим або захопленим монооксидом вуглецю виводиться з першої реакційної зони, і, щонайменше, частина виведеної рідини та розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю надходить у другу реакційну зону. Переважно, практично все рідке реакційне середовище разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, виведеним з першої реакційної зони, надходить у другу реакційну зону.

Друга реакційна зона може експлуатуватися при температурі в діапазоні від 100 до 300°C, краще в діапазоні від 150 до 230°C. Температура в другій реакційній зоні може бути вища, ніж у першій реакційній зоні, звичайно вища максимум на 20°C. Друга реакційна зона може експлуатуватися під тиском у діапазоні від 10 до 200 бар надл., краще в діапазоні від 15 до 100 бар надл. Переважно величина тиску в другій реакційній зоні дорівнює або менша, ніж у першій реакційній зоні. Величина часу перебування рідкого реакційного середовища в другій реакційній зоні бажано знаходиться в діапазоні від 5 до 300 секунд, краще від 10 до 100 секунд.

Монооксид вуглецю, як реагент у процесі карбонілювання, може бути практично чистим або може містити інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, воду та парафінові вуглеводні  $C_1$ - $C_4$ . Кількість водню в монооксиді вуглецю, що генерується *in situ* за реакцією перетворення водяного газу, краще підтримується на низькому рівні, наприклад, парціальний тиск водню не перевищує 1 бар, тому що в присутності водню можуть утворитися продукти гідрування. Парціальний тиск монооксиду вуглецю в першій та другій реакційних зонах бажано підтримують незалежно в діапазоні від 1 до 70 бар, краще від 1 до 35 бар, і більш краще від 1 до 15 бар.

В другу реакційну зону може бути введений монооксид вуглецю, на додаток до тієї кількості, що надходить у другу реакційну зону в розчиненому і/або захопленому вигляді. Цей додатковий потік монооксиду вуглецю може бути об'єднаний разом з першим рідким реакційним середовищем до введення в другу реакційну зону і/або може бути поданий окремо в одній або декількох точках всередині другої реакційної зони. У цьому додатковому потоці монооксиду вуглецю можуть міститися домішки, наприклад, такі як  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , та  $CH_4$ . Додаткова кількість монооксиду вуглецю може входити до складу газу високого тиску, який відходить з першої реакційної зони, що може забезпечити доцільну експлуатацію першої реакційної зони при підвищеному тиску  $CO$ , в результаті в другу реакційну зону буде надходити потік з великим вмістом монооксиду вуглецю. Крім того, це може виключити необхідність обробки відхідного газу високого тиску.

Ця додаткова кількість монооксиду вуглецю також може входити до складу іншого газового потоку, що містить монооксид вуглецю, наприклад, такого як потік, збагачений монооксидом вуглецю, з іншої установки.

Переважно, у другій реакційній зоні споживається більш ніж 10%, більш краще більш ніж 25%, найкраще більш ніж 50%, наприклад, щонайменше, 95% розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю в реакційному середовищі, виведеного з першої реакційної зони.

У способі даного винаходу придатні реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметиловий ефір та йодистий метил. Суміш метанолу та його реакційноздатних похідних може бути використана як реагенти в способі даного винаходу. Вода являє собою необхідний спільний агент для реагентів - простих або складних ефірів. Переважно як реагенти використовуються метанол і/або метилацетат.

Щонайменше, частина метанолу і/або його реакційноздатної похідної буде перетворюватися і тому буде знаходитися в рідкому реакційному середовищі у вигляді метилацетату за рахунок взаємодії з продуктом або розчинником - карбоною кислотою. Краще, значення концентрації метилацетату в рідких реакційних середовищах у першій та другій реакційних зонах незалежно знаходяться в діапазоні від 1 до 70 мас.%, більш краще від 2 до 50 мас.%, найкраще від 3 до 35 мас.%.

Вода може утворитися *in situ*, у рідкому реакційному середовищі, наприклад, у результаті реакції етерифікації між метанольним реагентом і продуктом - оцтовою кислотою. Вода може бути введена незалежно в першу і другу реакційну зону карбонілювання, разом (або роздільно) з іншими компонентами реакційного середовища, виведеною з цих реакційних зон, і її регульована кількість може рециркулювати, для того, щоб підтримувати необхідну концентрацію води в рідкому реакційному середовищі. Краще, величини

концентрації води в рідкому реакційному середовищі в першій і другій реакційних зонах незалежно знаходяться в діапазоні від 0,1 до 20 мас.%, більш краще від 1 до 15 мас.% і найкраще від 1 до 10 мас.%.

З метою досягнення максимальної стабільності каталітичної системи в ході витягування продукту - оцтової кислоти, концентрація води в технологічних потоках, що містять каталітичну систему, для рециркуляції в зони процесу карбонілювання, бажано підтримують на рівні, щонайменше 0,5 мас.%.

Краще, величина концентрації метилйодидного співкаталізатора в рідкому реакційному середовищі процесу карбонілювання в першій та другій реакційних зонах незалежно знаходиться в діапазоні від 1 до 20 мас.%, краще від 2 до 16 мас.%.

Іридієвий каталізатор у рідкому реакційному середовищі в першій та другій реакційних зонах може містити в собі будь-які іридійовмісні сполуки, що розчинні в рідкому реакційному середовищі. Іридієвий каталізатор може бути доданий до рідкого реакційного середовища в будь-якій придатній формі, що розчиняється в рідкому реакційному середовищі або може перетворюватися в розчинну форму. Краще іридій може бути використаний у вигляді сполуки, що не містить хлорид, наприклад, у вигляді ацетатів, що розчинні в одному або декількох компонентах рідкого реакційного середовища, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, і таким чином, ці розчини можуть бути додані в реакційне середовище. Приклади придатних іридійовмісних сполук включають  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2\text{I}_3]^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , металевий іридій,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридію,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  та гексахлоріридієва кислота  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ , краще комплекси іридію, що не містять хлориду, такі як ацетати (OAc), оксалати та ацетоацетати (acac).

Переважаю величина концентрації іридієвого каталізатора в рідкому реакційному середовищі в першій та другій реакційних зонах незалежно знаходиться в діапазоні від 100 до 6000 ч/млн за масою іридію.

Рідке реакційне середовище в першій та другій реакційних зонах додатково містить один або декілька промоторів. Придатні промотори вибирають з рутенію, осмію та ренію, і більш бажано вибирають з рутенію та осмію. Найбільш кращим промотором є рутеній. Промотор може містити в собі будь-які придатні сполуки, які містять промоторуючий метал, що розчинний у рідкому реакційному середовищі. Промотор може бути доданий у рідке реакційне середовище процесу карбонілювання в будь-якій придатній формі, що розчинна в рідкому реакційному середовищі або може перетворюватися в розчинну форму.

Приклади придатних рутенійовмісних сполук, що можуть бути використані як джерело промотору, включають хлорид рутенію (III), тригідрат хлориду рутенію (III), хлорид рутенію (IV), бромід рутенію (III), металевий рутеній, оксиди рутенію, формиат рутенію (III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]$ , тетра(ацето)хлоррутеній (II, III), ацетат рутенію (III), пропіонат рутенію (III), бутират рутенію (III), пентакарбоніл рутенію, трирутенійдодекакарбоніл та змішані галоїдкарбоніли рутенію, такі як димер дихлортрикарбонілрутенію (II), димер дибромтрикарбонілрутенію (II), та інші рутенійорганічні комплекси, такі як тетрахлоробіс(4-кумол)дирутеній (II), тетрахлоробіс(бензол)дирутеній (II), полімер дихлор(циклоокта-1,5-дієн)рутенію (II) та трис(ацетилацетонат)рутеній (III).

Приклади придатних осміївмісних сполук, що можуть бути використані як джерело промотору, включають гідрат та безводний хлорид осмію (III), металевий осмій, тетраоксид осмію, триосміїдодекакарбоніл,  $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+$ , пентахлор- $\mu$ -нітродіосмії та змішані галоїдкарбоніли осмію, такі як димер дихлортрикарбонілосмію (II) та інші осміїорганічні комплекси.

Приклади придатних ренійовмісних сполук, що можуть бути використані як джерело промотору, включають  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+$  та  $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Переважаю промотор присутній в ефективній кількості, аж до межі розчинності промотору в рідкому реакційному середовищі і/або будь-яких рідких технологічних потоках, що рециркулюють у реактор карбонілювання із стадії виділення оцтової кислоти. Краще, промотор присутній у рідкому реакційному середовищі при молярному відношенні промотору до іридію (від більш ніж 2 до 15): 1, бажано (від більш ніж 2 до 10):1, більш краще (від 4 до 10):1. Придатна концентрація промотору складає менш ніж 8000 ч/млн, наприклад, від 400 до 7000 ч/млн.

Крім того, рідке реакційне середовище містить у собі стабілізуючу сполуку, вибрану з йодидів лужних металів, йодидів лужноземельних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $\text{I}^-$ , солей, здатних генерувати  $\text{I}^-$ , та сумішей із двох або більше таких сполук. Придатні йодиди лужних металів включають йодид літію, йодид натрію та йодид калію. Придатні йодиди лужноземельних металів включають йодид кальцію. Придатні комплекси металів, що здатні генерувати  $\text{I}^-$ , включають комплекси металів-лантанідів, наприклад, самарію та гадолінію, церію та інших металів, таких як молібден, нікель, залізо, алюміній та хром. Солі, що здатні генерувати  $\text{I}^-$ , включають, ; наприклад, ацетати, що здатні перетворюватися *in situ* у йодиди, звичайно і ацетати лужноземельних та лужних металів, такі як ацетат натрію та ацетат літію, і органічні солі, такі як йодиди четвертинного амонію, та йодиди ) фосфонію, що можуть бути додані в чистому вигляді. Кращою стабілізуючою сполукою є йодид літію.

Бажано використовувється така кількість стабілізуючої сполуки, що забезпечує ефективне підвищення розчинності каталітичної системи і переважно не знижує істотно швидкість процесу карбонілювання.

Кількість стабілізуючої сполуки, введеної в рідке реакційне середовище, необхідно вибирати з врахування наявності іонів йоду з інших джерел, оскільки, передбачається, що надлишкова кількість іонів йоду в рідкому реакційному середовищі може бути шкідливим. Оптимальну відносну кількість стабілізуючої сполуки вибирають у залежності від природи вибраної йодидної сполуки, протиіона, ступеня дисоціації в середовищі карбонілювання та використовуваного молярного співвідношення промотор:іридій.

Встановлено, що молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій в діапазоні (від більш ніж 0 до 5):1 є ефективним для забезпечення підвищеної стабільності каталітичної системи, і зокрема, коли молярне співвідношення промотор:іридій складає більш ніж 2:1, наприклад, щонайменше, 3:1, таке як у діапазоні (від 4 до 12):1.

Краще, коли молярне співвідношення промотор:іридій складає більш, ніж 2:1, таке як у діапазоні (від більш ніж 2 до 15):1, наприклад, у діапазоні (від більш ніж 2 до 12): 1 або (більш ніж від 2 до 5):1, молярне

співвідношення стабілізуюча сполука:іридій знаходиться в діапазоні (від 0,05 до 3):1, наприклад, (від 0,05 до 1,5): 1.

Краще, коли молярне співвідношення промотор:іридій складає 4:1 або більше, наприклад, у діапазоні (від 4 до 10): 1, то молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій знаходиться в діапазоні (від 0,05 до 5):1, наприклад, (від 0,15 до 3):1, таке як (від 0,15 до 2,5): 1 або (від 0,15 до 2):1.

Краще, коли значення молярного співвідношення промотор:іридій складає, щонайменше, 5:1, таке як у діапазоні (від більш ніж 5 до 12): 1, наприклад, (від 6 до 12): 1, то молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій краще знаходиться в діапазоні (від 0,05 до 2,5): 1 або (від 0,15 до 2):1.

Кращим промотором є рутеній, і стабілізуючу сполуку вибирають з йодиду літію, йодиду натрію, йодиду калію, та йодидів четвертинного амонію, і йодидів фосфонію, найбільш кращими є йодид літію або йодид натрію. Коли використовуються ці стабілізуючі сполуки та молярне співвідношення рутеній: іридій знаходиться в діапазоні (від 2 до 5):1, то молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій краще складає (від 0,05 до 1,5): 1. Коли молярне співвідношення рутеній:іридій складає близько 4:1 або більше, наприклад, у діапазоні (від 4 до 10): 1, молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій може переважно знаходитися в діапазоні (від 0,05 до 1,5):1, наприклад, (від 0,15 до 1,5):1, таке як у діапазоні (від 0,15 до 1,5): 1. Коли молярне співвідношення рутеній:іридій складає більш, ніж 5:1, наприклад, (від 6 до 12):1, краще молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій складає (від 0,05 до 3):1, наприклад, (від 0,05 до 2):1.

Стабілізуюча сполука може бути введена в реакційну зону (зони) на будь-якій стадії процесу карбонілювання. Стабілізуюча сполука може бути введена безпосередньо в реакційну зону, наприклад, із сировинним потоком реагенту або вона може бути введена в реакційну зону побічно, наприклад, з рециркулюючим потоком, таким як потік рециркулюючого каталізатора.

Крім того, даний винахід забезпечує застосування сполуки, вибраної з групи, що складається з йодидів лужноземельних металів, йодидів лужних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $I^-$ , солей, здатних генерувати  $I^-$ , та сумішей із двох або більше таких сполук, для того щоб солюбілізувати осад каталітичної системи, причому осад каталітичної системи утворюється при зниженому вмісті монооксиду вуглецю в способі одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання метанолу, і/або його реакційноздатної похідної, монооксидом вуглецю в реакційній зоні карбонілювання, яка містить рідке реакційне середовище, що включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, деяку кількість води, оцтову кислоту, метилацетат, і щонайменше, один промотор, вибраний з рутенію, осмію та ренію.

Звичайно осад каталітичної системи утворюється, коли в технологічних потоках знижується концентрація монооксиду вуглецю, як наприклад, у другій реакційній зоні. Крім того, знижена концентрація монооксиду вуглецю виникає в секції виділення продукту процесу одержання оцтової кислоти. Одержана оцтова кислота може бути вилучена з другої реакційної зони і необов'язково разом (або роздільно) з вилученням з першої реакційної зони шляхом флеш-сепарації. При флеш-сепарації рідке реакційне середовище надходить у зону швидкого випаровування через клапан швидкого випаровування. Ця зона швидкого випаровування може бути апаратом адіабатичного випаровування або в ній може бути передбачений засіб додаткового нагрівання. У зоні швидкого випаровування рідка фракція, що містить більшу частину іридієвого каталізатора і більшу частину промотору, відокремлюється від парової фракції, що містить оцтову кислоту, реагент, що піддається карбонілюванню, воду, метилйодидний співкаталізатор карбонілювання та газу, що не конденсується, такі як азот, монооксид вуглецю, водень та діоксид вуглецю; причому рідка фракція рециркулює у першу реакційну зону, а парова фракція надходить в одну або декілька зон дистиляції. У першій зоні дистиляції одержана оцтова кислота відокремлюється від легких компонентів (метилйодид та метилацетат). Легкі компоненти виводяться зверху та рециркулюють у першу і/або другу реакційну зону. Крім того, зверху видаляється відпрацьований газ низького тиску, що включає в себе газу, які не конденсуються, такі як азот, монооксид вуглецю, водень та діоксид вуглецю. Такий відпрацьований газ низького тиску, може надходити в секцію переробки відпрацьованого газу з метою видалення матеріалів, що конденсуються, таких як метилйодид, до викиду в атмосферу, наприклад, на факел.

У випадку, коли осад каталітичної системи вже утворився, наприклад, у другій реакційній зоні і/або в секції виділення продукту, цей осад може бути знову переведений у розчин за допомогою прямого і/або непрямого додавання стабілізуючої сполуки в реакційну зону (зони). З метою забезпечення додаткового повторного розчинення осаду можуть бути необов'язково використані нагрівання, перемішування і/або збільшення парціального тиску монооксиду вуглецю.

Крім того, даний винахід надає спосіб одержання оцтової кислоти, який полягає в тому, що

а) карбонілюють метанол і/або його реакційноздатну похідну монооксидом вуглецю в першій реакційній зоні карбонілювання, яка містить рідке реакційне середовище, що включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, деяку кількість води, оцтову кислоту, метилацетат, щонайменше, один промотор, вибраний з рутенію, осмію та ренію, та стабілізуючу сполуку, вибрану з групи, що складається з йодидів лужних металів, йодидів лужноземельних металів, комплексів металів, здатних генерувати іони  $I^-$ , солей, здатних генерувати  $I^-$ , та сумішей із двох або більше таких сполук, у якій молярне співвідношення промотор:іридій складає більш ніж 2:1 і молярне співвідношення стабілізуюча сполука:іридій знаходиться в діапазоні (від більш ніж 0 до 5):1, з метою одержання оцтової кислоти,

б) виводять рідке реакційне середовище з реакційної зони разом з розчинним і/або захопленим монооксидом вуглецю,

в) необов'язково пропускають, щонайменше, частину виведеного рідкого реакційного середовища в одну або декілька додаткових реакційних зон з метою перетворення, щонайменше, частини розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю,

г) зазначене рідке реакційне середовище із стадії б) і необов'язково із стадії в) пропускають в одну або декілька стадій швидкого випаровування, для того, щоб утворилася парова фракція, що включає в себе одержану оцтову кислоту та відпрацьований газ низького тиску, що містить монооксид вуглецю, і рідка фракція, що включає в себе іридієвий каталізатор карбонілювання, промотор та розчинник - оцтову кислоту,

д) рідка фракція з першої стадії швидкого випаровування рециркулює у реакційну зону.

Одержана за способом даного винаходу оцтова кислота може бути додатково очищена з використанням традиційних процесів, наприклад, додаткової дистиляції з метою видалення таких домішок, як вода, реагент карбонілювання, що не прореагував, і/або його ефірні похідні та висококиплячі побічні продукти.

Спосіб даного винаходу може бути здійснений як у періодичному, так і в безперервному режимі, кращим є безперервний режим.

Далі даний винахід буде проілюстровано за допомогою прикладів і з посиланням на наступні приклади та на Фіг.1 та 2. Фіг.1 являє собою принципову схему пристрою, що використовувався в прикладах. Фіг.2 являє собою ілюстрацію впливу стабілізуючої сполуки на стабільність каталітичної системи при різній концентрації монооксиду вуглецю у відпрацьованому газі низького тиску та концентрації рутенію.

Загальна методика експерименту для дослідів А та Б і прикладів 1-7

Всі експерименти проводять у цирконієвому автоклаві, ємністю 300мл, що обладнаний мішалкою та пристроєм для інжекції рідини. Автоклав обпресовують азотом до тиску  $4 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ , потім продувають декілька разів монооксидом вуглецю до тиску  $1 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ . В автоклав завантажують вихідну суміш, що містить метилацетат, оцтову кислоту, метилйодид, розчин ацетату рутенію (5,08мас.% Ru у суміші оцтова кислота:вода=4:1) та воду, потім автоклав знову продувають монооксидом вуглецю, який обережно випускають з автоклава, для того щоб уникнути втрати летучих речовин.

В автоклав вводять монооксид вуглецю (приблизно  $6-7 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$ ), і потім нагрівають при перемішуванні (1500об/хв) до температури 190°C. У систему інжекції каталізатора заливають приблизно 5,6г розчину ацетату іридію (5,25мас.% Ir у суміші оцтова кислота:вода=4:1) та оцтову кислоту (приблизно 87г), і цю суміш вприскують з надлишковим тиском монооксиду вуглецю, доводячи тиск в автоклаві до  $2,8 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ .

Швидкість реакції оцінюють за падінням тиску монооксиду вуглецю в баластовій посудині, тиск у якій звичайно складає  $7 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ . У ході процесу підтримують постійну температуру 190°C та тиск  $2,8 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ . Реакцію припиняють, коли падіння тиску в баластовій посудині стає менш ніж  $1 \times 10^4 \text{ Н/м}^2$  за 5 хвилин.

Після охолодження відбирають пробу газу на аналіз, і скидають тиск з автоклава. Рідкі компоненти вивантажують та аналізують вміст рідких побічних продуктів, використовуючи відомі розроблені методи хроматографічного аналізу. Кількість виявлених компонентів оцінюють шляхом інтегрування піків компонентів відносно зовнішнього стандарту, і результат виражають у вигляді частин на мільйон (ч/млн) за масою.

У періодичному процесі визначають «суму» пропанової кислоти як суму пропанової кислоти та її попередників (етилацетат та етильйодид) переведені у ч/млн пропанової кислоти, що виявлені в рідких продуктах перерваного періодичного процесу, і виражають у ч/млн.

Швидкість поглинання газу в деякий момент реакції використовують для розрахунку швидкості карбонілювання, у вигляді числа молей витраченого реагенту на 1 літр охолодженої дегазованої реакційної суміші в годину (моль/(л.год.)) для конкретного складу реакційної суміші (сумарний склад суміші в розрахунку на охолоджений дегазований об'єм).

Концентрацію метилацетату розраховують за ходом процесу, виходячи з початкового складу, допускаючи, що на утворення одного моля метилацетату витрачається 1 моль монооксиду вуглецю. Органічні компоненти у вільному просторі автоклава не враховувалися.

Приклади

Експеримент А

Проводять базовий експеримент із завантаженням в автоклаві 48,05г метилацетату, 48,42г оцтової кислоти, 12,28г розчину ацетату рутенію в 13,86г води та 13,31г метилйодиду. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25мас.% Ir) в оцтовій кислоті (8,71г). Співвідношення іридій/рутеній приблизно складає 1:4. Швидкість реакції, виміряна за поглинанням монооксиду вуглецю, складає 19,6моль/(л.год.) при розрахованому складі реакційної суміші 11% метилацетату, і постійно знижується, поки не витратиться практично весь метилацетат. Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 99,66% у розрахунку на витрачений метилацетат. Аналіз попередників пропанової кислоти дає сумарна кількість пропанової кислоти 467,8ч/млн. Вміст газоподібних побічних продуктів в охолодженому газі, що викидається, складає:  $\text{H}_2$ , 3,6 ммоль,  $\text{CO}_2$ , 8,0 ммоль,  $\text{CH}_4$ , 12,6 ммоль. В охолодженій реакційній суміші виявлена помітна кількість твердого матеріалу. Ці результати приведені в таблиці 1.

Приклад 1

Повторюють експеримент А з завантаженням в автоклаві 48,05г метилацетату, 57,2г оцтової кислоти, 12,2г розчину ацетату рутенію в 13,83г води та 13,34г метилйодиду і 0,11г йодиду літію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,58% у розрахунку на витрачений метилацетат. В охолодженій реакційній суміші не виявлений осад, навіть через кілька днів. Ці результати приведені в таблиці 1.

Приклад 2

Повторюють експеримент А з завантаженням в автоклаві 48,05г метилацетату, 57,2г оцтової кислоти, 12,2г розчину ацетату рутенію в 13,83г води та 13,34г метилйодиду і 0,0561г йодиду літію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,94% у розрахунку на витрачений метилацетат. В охолодженій реакційній суміші не виявлений осад, навіть через кілька днів. Ці результати приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Експеримент	Ru:Ir	Li:Ir	Швидкість, моль/(л.год.)	Утворення осаду	Пропанова кислота, ч/млн	$\text{H}_2$ , ммоль	$\text{CO}_2$ , ммоль	$\text{CH}_4$ , ммоль
А	4:1	-	19,6	так	467,8	3,6	8,0	12,6
Приклад 1	4:1	0,5:1	17,9	ні	296,5	3,0	8,1	13,8

Приклад 2	4:1	0,25:1	17,0	ні	369,0	1,7	5,5	8,5
-----------	-----	--------	------	----	-------	-----	-----	-----

З таблиці 1 можна побачити, що йодидна сполука володіє значною солюбілізуючою дією у відношенні каталітичної системи і не приводить до значного зниження швидкості карбонілювання.

#### Експеримент Б

Проводять базовий експеримент з завантаженням в автоклаві 48,06г метилацетату, 58,03г оцтової кислоти, 24,35г розчину ацетату рутенію в 12,01г води та 13,30г метилйодиду. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir) в оцтовій кислоті (8,71г). Швидкість реакції, виміряна за поглинанням монооксиду вуглецю, складає 22,2моль/(л.год) при розрахованому складі реакційної суміші 11% метилацетату, і постійно знижується, поки не витратиться практично весь метилацетат. Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,80% у розрахунку на витрачений метилацетат. Аналіз попередників пропанової кислоти дає сумарну кількість пропанової кислоти 399,7ч/млн. В охолодженій реакційній суміші виявлена помітна кількість осаду. Ці результати приведені в таблиці 2.

#### Приклад 3

Повторюють експеримент Б з завантаженням в автоклаві 48,14г метилацетату, 58,08г оцтової кислоти, 24,34г розчину ацетату рутенію в 12,00г води, 13,33г метилйодиду та 0,1076г йодиду літію. Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,55% у розрахунку на витрачений метилацетат. В охолодженій реакційній суміші не виявлений осад, навіть через кілька днів. Ці результати приведені в таблиці 2.

#### Приклад 4

Повторюють експеримент Б з завантаженням в автоклаві 48,13г метилацетату, 58,02г оцтової кислоти, 24,35г розчину ацетату рутенію в 12,02г води, 13,30г метилйодиду та 0,052г йодиду літію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,63% у розрахунку на витрачений метилацетат. В охолодженій реакційній суміші не виявлений осад, навіть через кілька днів. Ці результати приведені в таблиці 2.

#### Приклад 5

Повторюють експеримент Б з завантаженням в автоклаві 48,01г метилацетату, 58,03г оцтової кислоти, 24,34г розчину ацетату рутенію в 12,05г води, 13,34г метилйодиду та 0,0333г йодиду літію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,81% у розрахунку на витрачений метилацетат. В охолодженій реакційній суміші не виявлений осад, навіть через кілька днів. Ці результати приведені в таблиці 2.

#### Приклад 6

Повторюють експеримент Б з завантаженням в автоклаві 48,04г метилацетату, 58,03г оцтової кислоти, 24,37г розчину ацетату рутенію в 12,45г води, 13,34г метилйодиду та 0,0115г йодиду літію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 98,50% у розрахунку на витрачений метилацетат. Охолоджена реакційна суміш є злегка мутною, але тверді речовини візуально не виявлені. Ці результати приведені в таблиці 2.

#### Приклад 7

Повторюють експеримент Б з завантаженням в автоклаві 48,03г метилацетату, 46,79г оцтової кислоти, 24,39г розчину ацетату рутенію в 12,51г води, 13,31г метилйодиду і 0,114г тетрагідрату ацетат магнію. Розчин каталізатора складається з розчину іридію (5,25 мас.% Ir). Ступінь перетворення в оцтову кислоту складає 99,2% у розрахунку на витрачений метилацетат. Охолоджена реакційна суміш є злегка мутною, але тверді речовини візуально не виявлені. Ці результати приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Експеримент	Ru:Ir	MI:Ir	Швидкість, моль/(л.год)	Утворення осаду	Пропанова кислота, ч/млн
Дослід Б	8:1	-	22,2	так	399,7
Приклад 3	8:1	0,5:1	21,0	ні	365,5
Приклад 4	8:1	0,25:1	20,8	ні	348,6
Приклад 5	8:1	0,15:1	21,8	ні	354,4
Приклад 6	8:1	0,05:1	22,0	ні	320,9
Приклад 7	8:1	0,35:1	21,1	ні	320,0

MI = LiI або Mg(ацетат)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

З таблиці 2 можна побачити, що в прикладах 3-7 додавання йодидної сполуки значно стабілізує каталітичну систему. Крім того, ця добавка не приводить до значного зниження швидкості карбонілювання, у порівнянні з експериментами А та Б, у яких була відсутня добавка стабілізуючої сполуки. У прикладі 6, у якому використовується йодид літію в молярному співвідношенні Li:Ir=0,05:1, досягається стабілізуючий ефект у відношенні каталітичної системи, але цей ефект виражений слабкіше, ніж при більш високих співвідношеннях Li:Ir. З приклада 7 видно, що використання сполуки, здатної генерувати йодидні сполуки в процесі карбонілювання, у даному випадку ацетат магнію, значно стабілізує каталітичну систему.

Загальна методика експерименту для дослідів В - Ж та прикладів 8-13

Застосовують пристрій, показаний на Фіг.1. Як видно з Фіг.1, цей пристрій містить у собі первинний реактор (1) карбонілювання з мішалкою, вторинний реактор (2) карбонілювання, ємність для швидкого випаровування (3) і дистиляційну колону (не показана).

Технічно чистий метанол, що використовується в скрубєрі для відхідного газу, карбонілюють у первинному реакторі (1), ємністю 6л, у присутності іридієвого каталізатора карбонілювання та рутенієвого промотору під тиском  $2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$  при температурі 190°C. Первинний реактор (1) оснащений пропелерною мішалкою (4) та

відбиваючою сіткою (не показана), для забезпечення гарного перемішування рідких і газоподібних реагентів. Монооксид вуглецю подають у первинний реактор (1) через розбризкувач (5), розташований нижче мішалки (4). З метою мінімізації надходження заліза в первинний реактор (1) монооксид вуглецю пропускають через фільтр з активним вугіллем (не показаний). Температуру рідкого реакційного середовища в первинному реакторі (1) підтримують постійною за допомогою гарячого масла, що циркулює через сорочку реактора (не показана). Рідке реакційне середовище аналізують методами ближньої ІЧ-спектроскопії та газової хроматографії. Для продування інертними газами з первинного реактора (1) видаляють по лінії (6) відхідний газ високого тиску. Цей газ пропускають через холодильник (не показаний) до скидання тиску за допомогою клапана (7) і змішують з відхідним газом низького тиску з метою подачі в систему скрубєрів. Рідке реакційне середовище виводять з первинного реактора (1) через вимірювальний колодязь (8) у вторинний реактор (2) і потім подають по лінії (9) у ємність швидкого випаровування (3), регулюючи рівень рідини в реакторі. У ємності швидкого випаровування (3) тиск рідкого реакційного середовища скидається до значення  $1,48 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ . Суміш парів, що утворилася, та рідини розділяють; рідина з підвищеною концентрацією каталізатора повертають у первинний реактор (1) по лінії (10) за допомогою насоса (не показаний), а пари пропускають через каплевідбійник (12) і подають безпосередньо в дистиляційну колону (не показана).

Вторинний реактор (2), що являє собою трубку діаметром 2,5см, довжиною 30см, разом із трубою обв'язкою має об'єм, що складає приблизно 8% від об'єму первинного реактора (1). Ця трубка розташована паралельно лінії випаровування (9), і для неї передбачена подача додаткової кількості монооксиду вуглецю по лінії (14). Вторинний реактор (2) працює приблизно при такому ж тиску, що й первинний реактор (1).

Пару з каплевідбійника (12) подають у дистиляційну колону (не показана), у якій з парової фази виділяється оцтова кислота, а відхідний газ низького тиску, що містить монооксид вуглецю, пропускають через скрубєр (не показаний) і потім викидають в атмосферу.

Ступінь осадження каталізатора вимірюють разом зі складом рідкого реакційного середовища методом ближньої ІЧ-спектроскопії. Було встановлено, що збільшення фону поглинання (вимірюється в одиницях поглинання в добу (од.п./добу)) безпосередньо корелює з кількістю осаду.

#### Експеримент В

Використовуючи пристрій та методику, описану з посиланням на Фіг.1, метанол карбонілюють у первинному реакторі (1) зі швидкістю реакції (у розрахунку на охолоджений дегазований обсяг реакційного середовища) рівною 20 моль/(л.ч). Рідке реакційне середовище в первинному реакторі (1) містить приблизно:

7мас.% метилйодиду, 12мас.% метилацетату, 5мас.% води, 76мас.% оцтової кислоти, 1250ч/млн іридію та 2720 ч/млн рутенію. Рідке реакційне середовище додатково карбонілюють у другому реакторі (2) при середній температурі 190°C, загальному тиску близько  $27 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$ , при часі перебування 40-60 секунд.

В вторинний реактор (2) подають додаткову кількість монооксиду вуглецю для того, щоб підтримувати концентрацію монооксиду вуглецю в нелетучих компонентах, що виходять з ємності швидкого випаровування, рівною 40мол.%. Результати приведені в таблиці 3.

#### Експеримент Г

Повторюють процес експерименту В за винятком того, що у вторинний реактор карбонілювання не подають СО. Результати приведені в таблиці 3. У реактор карбонілювання не додають літій.

#### Експерименти Д-Ж

Повторюють процес експериментів В та Г за винятком того, що молярне співвідношення Ru:Ir у реакторі карбонілювання підвищують до 6:1 і варіюють кількість СО, що подається у вторинний реактор карбонілювання. Результати приведені в таблиці 3. У цих експериментах Д-Ж у реактор карбонілювання не додають літій.

#### Приклади 8-23

Повторюють процес експериментів В-Ж за винятком того, що в перший реактор карбонілювання додають різні кількості літію. Результати приведені в таблиці 3.

Таблиця 3							
Експеримент/ Приклад	Ir, ч/млн	Ru:Ir, мол.	LiP:Ir, мол.	[CO] у відпрацьованому газі низького тиску, мол.%	Ступінь осадження	Вуглець у CO <sub>2</sub> , %	Пропанова кислота, ч/млн
В	1250	4,1	0,0	40	-0,003	0,9	490
Г	1190	4,1	0,0	12	0,080	0,9	520
Д	1160	6,0	0,0	41	0,003	0,9	550
Е	1160	5,8	0,0	20	0,072	0,9	540
Ж	1110	5,9	0,0	15	0,125	0,9	570
8	1170	6,0	0,7	41	0,001	0,8	520
9	1150	5,9	0,7	20	0,024	0,8	520
10	1210	5,7	0,6	19	0,056	0,9	550
11	1370	4,1	0,4	40	0,003	0,9	550
12	1400	4,0	0,4	19	0,029	1,0	530
13	1350	4,0	0,5	15	0,047	0,9	540
14	1490	4,1	0,8	40	-0,001	0,9	510
15	1500	4,0	0,7	20	0,009	0,9	520
16	1490	4,0	0,7	13	0,025	0,9	530
17	1450	5,9	1,2	40	0,000	0,9	470
18	1430	6,0	1,1	21	0,017	0,8	510

19	1400	5,8	1,1	19	0,051	0,9	490
20	1800	5,9	2,5	41	0,000	0,9	470
21	1670	5,7	2,5	22	0,002	1,0	500
22	1880	4,2	2,1	41	0,002	0,9	470
23	1910	4,2	2,0	19	0,0030	0,9	510

Фіг.2 являє собою графічну ілюстрацію впливу йодиду літію на стабільність каталітичної системи при різних концентраціях монооксиду вуглецю у відпрацьованому газі низького тиску та концентрації рутенію. Точки на Фіг.2 відповідають результатам, отриманим в експериментах і приведеним вище в таблиці 3. Якщо швидкість забруднення перевищує 0,001од.п./доба, то передбачається, що відбувається утворення осаду.

Як можна побачити з Фіг.2, застосування стабілізуючої сполуки відповідно до даного винаходу дозволяє: а) при заданій концентрації рутенію знизити концентрацію монооксиду вуглецю у відпрацьованому газі низького тиску, не викликаючи значного осадження каталітичної системи, і б) при заданій концентрації монооксиду вуглецю у відпрацьованому газі низького тиску підвищити концентрацію промотору каталізатора, не викликаючи значного осадження каталітичної системи.

Загальна методика експерименту для дослідів 3 та І і прикладів 24-32

Всі експерименти проводять, використовуючи установку Фішера-Портера, що включає в себе скляний реактор ємністю 300мл, що поміщений у металеву сітку та знаходиться в армованій камері. Єдиний отвір зверху реактора служить для підключення манометра за допомогою трубки з нержавіючої сталі. Установка обладнана запобіжним клапаном, системою відбору рідких проб, отвором для промивання та вхідним колектором.

Реакційну суміш перемішують, використовуючи магнітну мішалку. Для нагрівання скляний реактор занурюють у масляну баню.

Експеримент 3

Відома кількість осаду каталітичної системи, що містить іридій та рутеній (1,0г) і синтезований розчин реакції карбонілювання (25,0г) переносять у скляний реактор установки Фішера-Портера. Потім установку монтуєть і обпресовують на тиск приблизно рівний  $6 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$ , протягом 20 хвилин. Потім ємності продувають 3 рази азотом. Потім реакційну суміш нагрівають до температури (190°C та 130°C) протягом 24 год. під тиском азоту  $2 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$  МПа. Потім одержаному розчину дають охолонути до температури нижче 30°C, скидають тиск (якщо це необхідно) і протягом 5 хвилин проводять центрифугування зі швидкістю 4400об/хв. Пробу одержаного розчину аналізують методом рентгенівської флуоресценції (РФ), визначаючи концентрацію іридію та рутенію. Склад синтезованого розчину реакції карбонілювання приведений у таблиці 4. Результати експерименту приведені в таблиці 5.

Експеримент І

Повторюють експеримент 3 за винятком того, що замість синтезованого розчину реакції карбонілювання використовують синтезований розчин рециркулюючого каталізатора (РРК). Склад синтезованого розчину рециркулюючого каталізатора приведений у таблиці 4. Результати експерименту приведені в таблиці 6.

Таблиця 4

	Склад,	г	Склад, см <sup>3</sup>		Концентрація, мас.%	
	Реакційний розчин	РРК	Реакційний розчин	РРК	Реакційний розчин	РРК
Метилацетат	63,15	46,25	67,75	49,62	12,00	9,00
Оцтова кислота	400,00	440,00	318,316	419,44	76,00	85,60
Вода	26,30	20,55	26,30	20,55	5,00	4,00
Метилйодид	36,85	7,20	16,16	3,15	7,00	1,40

Приклади 24-26

Повторюють експеримент 3 за винятком того, що до додавання в установку Фішера-Портера синтезованого розчину реакції карбонілювання в розчин додають деяку кількість йодиду літію. Результати експериментів приведені в таблиці 5.

Таблиця 5

	Добавка LiI у синтезований розчин реакції карбонілювання, г	Остаточна концентрація Ir, ч/млн	Остаточна концентрація Ru, ч/млн
Експеримент 3	0	170	830
Приклад 24	0,02	170	900
Приклад 25	0,03	250	1230
Приклад 26	0,05	500	2310

Приклади 27-29

Повторюють експеримент І за винятком того, що до додавання в установку Фішера-Портера синтезованого розчину рециркулюючого каталізатора в розчин додають деяку кількість йодиду літію. Результати експериментів приведені в таблиці 6.

Таблиця 6



	Добавка $\text{LiI}$ у синтезований РРК, г	Остаточна концентрація $\text{I}_2$ , ч/млн	Остаточна концентрація $\text{Ru}$ , ч/млн
Експеримент И	0	120	550
Приклад 27	0,02	310	1260
Приклад 28	0,02	300	1280
Приклад 29	0,05	570	2290

З даних таблиць 4 і 5 можна побачити, що додавання йодиду літію в розчин реакції карбонілювання та у розчин рециркулюючого каталізатора сприяє повторному розчиненню осаду каталітичної системи, як у розчині процесу карбонілювання (таблиця 4), так і в розчині рециркулюючого каталізатора (таблиця 5).

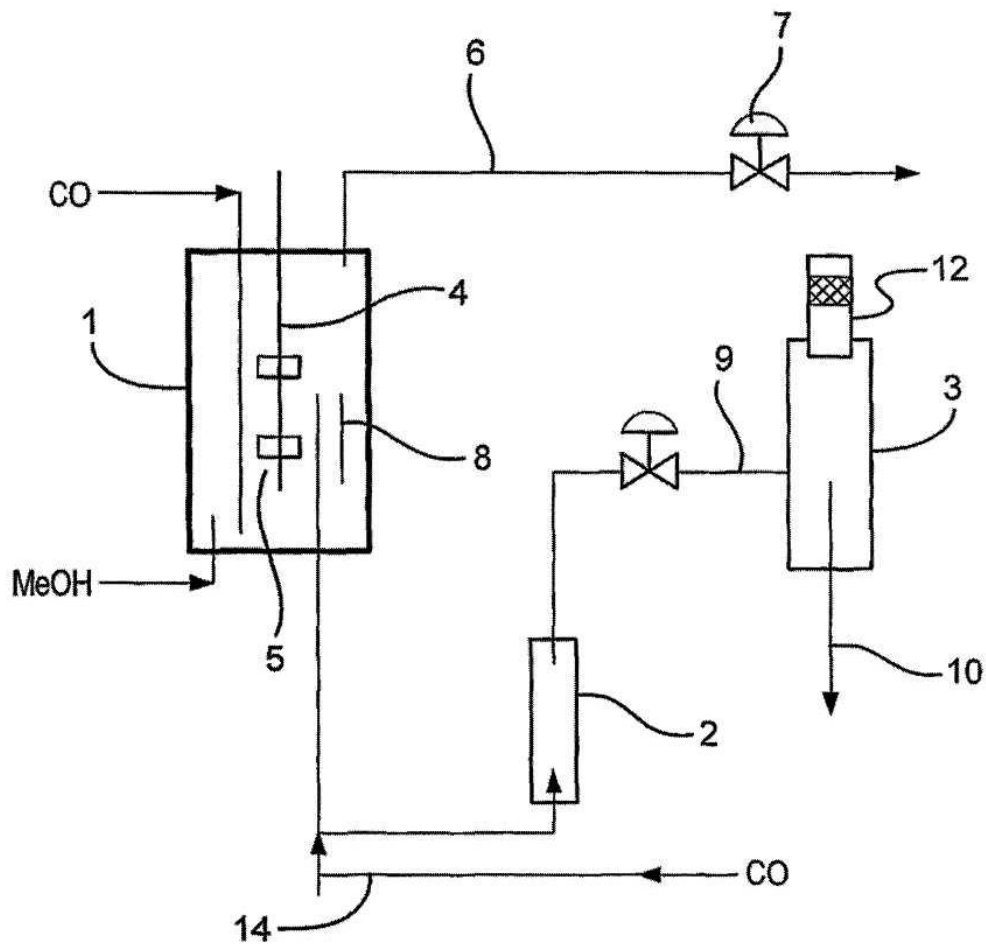
Приклади 30-32

Повторюють експеримент И за винятком того, що до додавання в установку Фішера-Портера синтезованого розчину рециркулюючого каталізатора в розчин додають деяку кількість йодидної стабілізуючої сполуки. Відомості про додані стабілізуючі сполуки приведені в таблиці 7. Результати експериментів також приведені в таблиці 7.

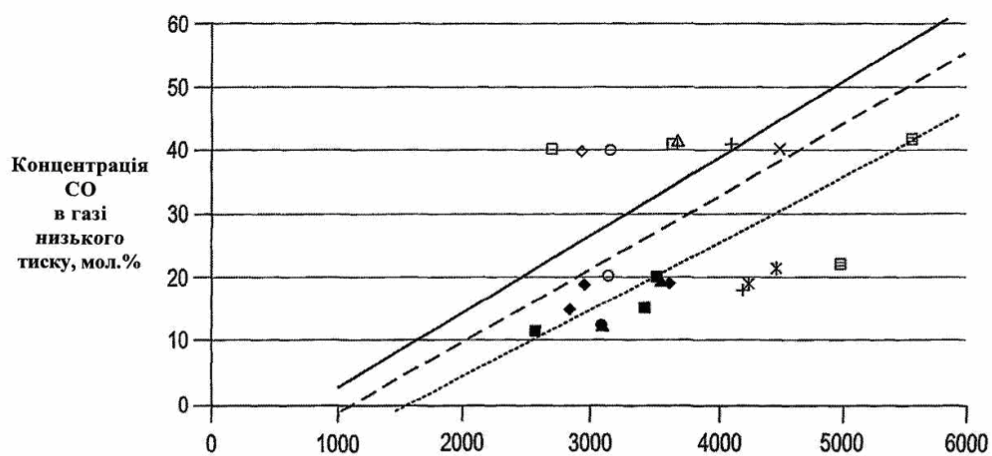
Таблиця 7

	Стабілізуюча сполука	Добавка стабілізуючої сполуки, г	Остаточна концентрація $\text{I}_2$ , ч/млн	Остаточна концентрація $\text{Ru}$ , ч/млн
Приклад 30	Йодид натрію	0,03	350	1400
Приклад 31	Йодид калію	0,03	400	1600
Приклад 32	Йодид молібдену (II)	0,07	200	850

Із порівняння прикладів 30-32 з експериментом И випливає, що стабілізуючі сполуки, які відрізняються від йодиду літію, також можуть сприяти розчиненню осаду каталітичної системи.



Фіг. 1



Позначення

Фіг. 2

Концентрації рутенію, ч/млн

- |   |  |  |
|---|--|--|
| □ Без домішки йодиду, без забруднення       | ▲ Домішка йодиду 550 ч/млн, забруднення      | + Домішка йодиду 2500 ч/млн, без забруднення |
| ■ Без домішки йодиду, забруднення           | ○ Домішка йодиду 750 ч/млн, без забруднення  | ▤ Домішка йодиду 2850 ч/млн, без забруднення |
| ◇ Домішка йодиду 400 ч/млн, без забруднення | ● Домішка йодиду 750 ч/млн, забруднення      | — Без домішки йодиду                         |
| ◆ Домішка йодиду 400 ч/млн, забруднення     | × Домішка йодиду 1050 ч/млн, без забруднення | - - Домішка йодиду 500 ч/млн                 |
| △ Домішка йодиду 550 ч/млн, без забруднення | * Домішка йодиду 1050 ч/млн, забруднення     | ..... Домішка йодиду 1000 ч/млн              |