



(19) **UA** (11) **58 537** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99094915, 02.09.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2003

(30) Приоритет: 03.09.1998 GB 9819079.6

(46) Дата публикации: 15.08.2003

(72) Изобретатель:

Маскетт Майкл Джеймс, GB

(73) Патентовладелец:

БП КЕМИКЕЛЗ ЛИМИТЕД, GB

(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОТОКА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

(57) Реферат:

Способ регулирования потока монооксида углерода, который подается в реактор, в котором уксусную кислоту получают непрерывно введением монооксида углерода через регулировочный клапан и метанола и/или его реакционно-способного производного, причем в реакторе содержится редкая реакционная смесь, которая включает по меньшей мере 5 масс. % метилацетата, воду в ограниченной концентрации, 1-30 масс. % метилйодида, благородный металл группы VIII как катализатор и уксусную кислоту, которая составляет остаток смеси, причем этот способ включает следующие стадии:

(I) дозирование потока монооксида углерода с помощью регулировочного клапана,

(II) выполнение фоновых расчетов для получения усредненной по времени объемной скорости потока монооксида углерода,

(III) добавление постоянного значения к

усредненной по времени объемной скорости потока монооксида углерода с получением максимально допустимой объемной скорости потока монооксида углерода и

(IV) передачу информации, которая содержит расчетную максимально допустимую объемную скорость потока монооксида углерода, в систему управления, которая работает таким образом, чтобы объемная скорость потока монооксида углерода, который подается в реактор, в любой момент времени не могла превысить эту расчетную максимальную объемную скорость потока.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 8, 15.08.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **58 537** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99094915, 02.09.1999

(24) Effective date for property rights: 15.08.2003

(30) Priority: 03.09.1998 GB 9819079.6

(46) Publication date: 15.08.2003

(72) Inventor:

Muskett Michael James, GB

(73) Proprietor:

BP CHEMICALS LIMITED, GB

(54) **METHOD FOR CONTROLLING THE CARBON MONOXIDE FLOW**

(57) Abstract:

A method of controlling the carbon monoxide flow to a reactor wherein acetic acid is produced continuously by feeding carbon monoxide through a control valve and methanol and/or a reactive derivative thereof, there being maintained in the reactor a liquid reaction composition comprising at least 5% w/w methyl acetate, a finite concentration of water, from 1 to 30% w/w methyl iodide, a Group VIII noble metal catalyst, optionally at least one promoter and acetic acid comprising the remainder of the composition which method comprises the steps of-

(i) measuring the carbon monoxide flow through the control valve;

(ii) performing a background calculation to

arrive at a time-averaged carbon monoxide flow rate;

(iii) adding a constant value to the time-averaged carbon monoxide flow to arrive at a maximum allowable carbon monoxide flow rate; and

(iv) feeding information comprising the calculated maximum allowable carbon monoxide flow rate to a control system which operates in a manner such that the carbon monoxide flow rate to the reactor can not exceed the calculated maximum flow rate at any time.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 8, 15.08.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **58 537** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 51/12, 53/08**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99094915, 02.09.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 03.09.1998 GB 9819079.6

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.08.2003

(72) Винахідник(и):
Маскетт Майкл Джеймс, GB

(73) Власник(и):
БП Кемікелс Лімітед, GB

(54) СПОСІБ РЕГУЛЮВАННЯ ВИТРАТИ ПОТОКУ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

(57) Реферат:

Описаний спосіб регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, в якому оцтову кислоту одержують безперервно уведенням монооксиду вуглецю через регулювальний клапан і метанолу і/або його реакційноздатного похідного, причому в реакторі міститься рідка реакційна суміш, що включає щонайменше 5 мас.% метилацетату, воду в обмеженій концентрації, 1-30 мас.% метилйодиду, благородний метал групи VIII як каталізатор і оцтову кислоту, яка складає решту суміші, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(I) дозування потоку монооксиду вуглецю за допомогою регулювального клапана,

(II) виконання фонових розрахунків для

одержання усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю,

(III) додавання постійного значення до усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю з одержанням максимально допустимої об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю і

(IV) передачу інформації, що містить розрахункову максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, у систему управління, яка працює таким чином, щоб об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю, який подається в реактор, у будь-який момент часу не могла перевищити цю розрахункову максимальну об'ємну швидкість потоку.

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до способу карбонілювання при одержанні оцтової кислоти, зокрема до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного за присутності благородного металу групи VIII як каталізатора, гідрокарбілгалогеніду як співкаталізатора і необов'язково промотору.

Способи гомогенного рідкофазового одержання оцтової кислоти проведенням каталізованої благородним металом групи VIII і співкаталізованої гідрокарбілгалогенідом взаємодії за участі монооксиду вуглецю добре відомі. Способи з використанням родію як благородний метал за каталізатор описані, наприклад, у GB 1233121, EP 0384652 і EP 0391680. Способи з використанням іридію як благородного металу як каталізатор описані, наприклад, у GB 1234121, US 3772380, DE 1767150, EP 0616997, EP 0618184, EP 0618183, EP 0657386 і WO 95/31426. В усьому світі способи карбонілювання при одержанні оцтової кислоти за присутності або родієвого, або іридієвого каталізатора карбонілювання у промисловому масштабі здійснюють у декількох місцях.

Howard та ін. у журналі Catalysis Today, 18 (1993), стор. 325-354, описує каталізоване родієм та іридієм карбонілювання метанолу до оцтової кислоти. Безперервний каталізований родієм гомогенний процес карбонілювання метанолу включає, як сказано, три основних ділянки: реакції, очищення і обробки відхідних газів. На ділянці реакції передбачені реактор з мішалкою, що працює при підвищених температурі та тиску, і судина для одноразового рівноважного випару. Рідку реакційну суміш відводять з реактора і через клапан миттєвого випаровування спрямовують у судину для одноразового рівноважного випару, в якій відбувається випаровування більшої частини легких компонентів рідкої реакційної суміші (метилйодиду, метилацетату і води) разом з одержуваною оцтовою кислотою. Далі парову фракцію подають на ділянку очищення, тоді як рідку фракцію (що включає родієвий каталізатор і оцтову кислоту) повертають у реактор (див. фіг.2 в роботі Howard та ін.). Ділянка очищення включає, як сказано, першу ректифікаційну колону (колону для легких фракцій), другу ректифікаційну колону (сушильну колону) і третю ректифікаційну колону (колону для важких фракцій) (див. фіг.3 в роботі Howard та ін.). У колоні для легких фракцій метилйодид і метилацетат вилучають у вигляді головного погону разом з деякою часткою води та оцтової кислоти. Пару конденсують і в апараті для декантації конденсату дають поділитися на дві фази, причому обидві фази повертають у реактор. З колони для легких фракцій у вигляді бічної фракції відводять мокру оцтову кислоту і її подають у сушильну колону, в якій у вигляді головного погону вилучають воду, а з основи цієї ректифікаційної колони відводять потік практично сухої оцтової кислоти. На наведений в роботі Howard та ін. фіг.3 можна бачити, що потік водного головного погону з сушильної колони повертають на ділянку реакції. З основи колони для важких фракцій вилучають важкі рідкі побічні продукти, а одержувану оцтову кислоту відводять у вигляді бічного потоку.

Даний винахід відноситься саме до ділянки реакції і до його роботи. Що стосується процесу, який в основних рисах поданий вище, то конкретно даний винахід відноситься насамперед саме до реактора та до його роботи. У ході проведення безперервного процесу потрібний монооксид вуглецю під регульованим тиском і метанол звичайно подають у реактор, що містить рідку суміш, яка включає в конкретно встановлених концентраціях метилацетат, воду, метилйодидний співкаталізатор, благородний метал групи VIII як каталізатор, один або декілька необов'язкових промоторів і включаючи як решту цієї суміші оцтову кислоту. У цьому реакторі проходить карбонілювання з утворенням оцтової кислоти, яку відводять у складі рідкої реакційної суміші, після чого, як сказано вище, виділяють оцтову кислоту. Монооксид вуглецю, який не зазнав перетворення, з реактора випускають і після вилучення з нього легких компонентів звичайно скидають у відходи. При концентраціях метилацетату в рідкій реакційній суміші нижче приблизно 6 мас. %, а саме такі значення звичайно асоціюються з використанням родієвих каталізаторів, в результаті карбонілювання практично увесь метилацетат перетворюється в оцтову кислоту. У таких обставинах при регулюванні температури в реакторі якщо і доводиться стикатися з технологічними ускладненнями, то з незначними. Однак при концентрації метилацетату щонайменше 5 мас. %, як правило, 8 мас. % або вище, а саме такі значення звичайно асоціюються з використанням іридієвих каталізаторів, перетворенню в рідкій реакційній суміші піддається не увесь метилацетат, внаслідок чого існує можливість для неконтрольованого виділення екзотермічного тепла, обумовленого постійно зростаючою потребою в монооксиді вуглецю і присутністю метилацетатного реагенту, який не зазнав перетворення. В таких умовах в роботі установки можуть виникнути збої, які небажані через переривання виробничого процесу. Нестабільність температури в реакторі веде також до нестабільності споживання монооксиду вуглецю в реакторі. Це призводить до необхідності випуску монооксиду вуглецю в факел з метою регулювання, результатом чого є втрати ефективності перетворення монооксиду вуглецю. Отже, регулювання реакційної температури при високій концентрації метилацетату становить істотну проблему. Вирішення цієї проблеми лежить у створенні механізму для обмеження кількості наявного в реакторі монооксиду вуглецю з метою уникнути неконтрольованого виділення екзотермічного тепла.

Таким чином, за даним винаходом пропонується спосіб регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, в якому оцтову кислоту одержують безперервно введенням монооксиду вуглецю через регульовальний клапан і метанолу і/або його реакцій нездатного похідного, причому в реакторі міститься рідка реакційна суміш, що включає щонайменше 5 мас. % метилацетату, воду в обмеженій концентрації, 1-30 мас. % метилйодиду, благородний метал групи VIII як каталізатор, необов'язково щонайменше один промотор і оцтову кислоту, яка складає решту суміші, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(I) дозування потоку монооксиду вуглецю за допомогою регульовального клапана,

(II) виконання фонового розрахунку для одержання усередненої за часом об'ємної швидкості потоку

монооксиду вуглецю,

(III) додавання постійного значення до усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю з одержанням максимально допустимої об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю і

(IV) передачу інформації, що містить розрахункову максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, у систему управління, яка працює таким чином, щоб об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю, що уводиться в реактор, в будь-який момент часу не могла перевищити цю розрахункову максимальну об'ємну швидкість потоку.

В одному з варіантів запропонований спосіб включає приведення в дію регулювального клапана за допомогою селектора сигналу слабкого рівня, який спрацьовує у відповідь на вхідні сигнали, що надходять або від контролера тиску в реакторі, або від контролера витрати потоку подаваного монооксиду вуглецю, причому роботу цього контролера витрати потоку визначає максимально допустима об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю відповідно до розрахунків обчислювального блока, завданням якого є визначення усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю і додавання до неї постійного значення, причому подача вхідного сигналу в селектор сигналу і, отже, спрацьовування регулювального клапана забезпечуються за допомогою контролера витрати потоку, коли об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, перевищує максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, і за допомогою контролера тиску, коли об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, менше максимально допустимої об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю. В цьому варіанті контролер витрати потоку звичайно не керує роботою регулювального потоку клапана, оскільки об'ємна швидкість потоку звичайно менше максимально допустимої об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю, яка визначена обчислювальним блоком, а управління роботою контролера тиску забезпечується через селектор. У випадку виникнення збоїв в роботі реактора, пов'язаних з поглинанням збільшених кількостей монооксиду вуглецю, вихідний сигнал, що відповідає потоку монооксиду вуглецю, стає слабкіш вихідного сигналу контролера тиску і контролер витрати потоку регулювання здійснює за допомогою селектора.

Існують інші можливості застосування способу за даним винаходом. Так, наприклад, контролер витрати потоку може постійно відслідковувати роботу регулювального клапана, і в цьому випадку обчислювальний блок задає значення максимально допустимої витрати потоку монооксиду вуглецю таким чином, щоб потік, що проходить через регулювальний клапан, не перевищував це значення.

Перевага способу відповідно до даного винаходу полягає у тому, що задовільне управління процесом може бути досягнуте при високому ступені перетворення метилацетату, завдяки чому підвищується стабільність, а, отже, і надійність роботи установки.

Переважно максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю розраховують за наступною формулою:

$$FC_{33} = F_{cp} + X$$

де

FC_{33} означає максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, тобто задане значення для контролера витрати потоку,

F_{cp} означає витрату потоку монооксиду вуглецю (у т/год.) протягом певного, такого, що безпосередньо передує, періоду часу,

X означає визначену наперед кількість в інтервалі 0,1 - 1,0т/год.

Певний, такий, що безпосередньо передує, період часу може являти собою будь-який необхідний інтервал часу. Прийнятним інтервалом часу є проміжок у десять хвилин. Прийнятним значенням для X є, наприклад, 2,5% F_{cp} . Так, наприклад, якщо F_{cp} складає 20т/год., то прийнятне значення для X дорівнює 0,5т/год., а FC_{33} складає 20,5т/год.

У більш прийнятному варіанті виконання даного винаходу, на додаток до регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, для регулювання тиску в реакторі використовують потік газу високого тиску, який випускається. Для досягнення цього більш прийнятно задіяти регулювальний клапан випуску газу високого тиску за допомогою селектора сигналу, який спрацьовує у відповідь на вхідні сигнали, що надходять або від контролера витрати потоку, або від другого контролера тиску, причому роботу цього другого контролера тиску визначає задане значення, яке є нижчим за тиск для першого контролера тиску, згаданого вище, при цьому вхідний сигнал, що посилюється в селектор сигналу, і, отже, управління роботою регулювального клапана здійснюються за допомогою другого контролера тиску, коли тиск в реакторі падає нижче заданого значення, і контролера витрати потоку, коли тиск в реакторі дорівнює або перевищує задане значення. Це може бути, але необов'язково, досягнуте шляхом задання верхньої межі для контролера газу високого тиску, який випускається, або іншого засобу управління процесом.

Більш прийнятне, щоб значення, що задається, для другого контролера тиску на 1,0 - 5,0%, зокрема приблизно на 2%, було менше заданого значення для першого контролера тиску. Так, наприклад, якщо значення, що задається, для першого контролера тиску складає 27,6 бар, відповідне значення, що задається, для другого контролера тиску може складати 27,1 бар. В нормальному стані контролер витрати потоку відслідковує роботу регулювального клапана газу високого тиску, який випускається.

В реактор подають метанол і/або його реакційноздатне похідне. Реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметилловий ефір і метилйодид.

В реакторі міститься рідка реакційна суміш, яка включає щонайменше 5 мас. %, як правило, щонайменше 8 мас. %, метилацетату, воду в обмеженій концентрації, 1-30 мас. % метилйодиду, благородний метал групи VIII як каталізатор, необов'язково щонайменше один промотор і оцтову кислоту, що складає решту суміші.

Хоча при високій концентрації метилацетату в рідкій реакційній суміші, яка складає щонайменше 5 мас. %, як правило, щонайменше 8 мас. %, як благородний метал групи VIII за каталізатора може бути використаний родій, настільки високі концентрації набагато більш характерні для застосування іридієвих каталізаторів. З цієї причини спосіб регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор, більш прийнятно застосовувати в сполученні з іридієвим каталізатором. Переважна концентрація метилацетату може досягати 30 мас. %, більш прийнятно 25 мас. %. Типова концентрація метилацетату може складати 10 - 20 мас. %.

Вода міститься в рідкій реакційній суміші в обмеженій концентрації, тобто щонайменше 0,1 мас. %. У переважному варіанті вода може міститися в кількості 0,1 - 30 мас. %, як правило, 0,1 - 20 мас. %, наприклад, 0,1 - 10 мас. %. У більш прийнятному варіанті вода міститься в кількості 1 - 6 мас. %. Вода може утворюватися *in situ* у ході проведення реакції карбонілювання, наприклад, внаслідок реакції етерифікації між метанолом і/або його реакційноздатним похідним як реагентом і одержуваною карбоною кислотою. Воду можна уводити в реактор для карбонілювання разом з іншими рідкими реагентами або окремо від них. Воду можна виділяти з рідкої реакційної суміші, що відводиться з реактора, і можна повертати в процес у кількостях, регульованих для підтримання необхідної концентрації води в рідкій реакційній суміші.

У більш прийнятному варіанті метилйодидний співкаталізатор може міститися в рідкій реакційній суміші в кількості, що складає 1 - 30 мас. %, більш прийнятно 1 - 20 мас. %, наприклад, 1 - 10 мас. %.

Благородний метал групи VIII може міститися в рідкій реакційній суміші в будь-якій формі, яка розчинна в цій рідкій реакційній суміші. Його можна уводити в рідку реакційну суміш у будь-якій прийнятній формі, яка розчинна в цій суміші або спроможна переходити в розчинну форму. У більш прийнятному варіанті іридій, наприклад, можна використовувати у вигляді безхлоридної сполуки, такої, як карбоксилатна сіль, зокрема ацетат, який є розчинним в одному або декількох компонентах рідкої реакційної суміші, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, завдяки чому його можна уводити в реакцію у вигляді розчину. Приклади прийнятних іридійовмісних сполук, які можна уводити в рідку реакційну суміш, включають IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]\text{-H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]\text{-H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]\text{-H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]\text{-H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, іридій металевий, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, ацетат іридію, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ і гексахлоріридієву кислоту $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$, переважно безхлоридні комплекси іридію, такі, як ацетати, оксалати та ацетоацетати.

Більш прийнятна концентрація каталізатора в рідкій реакційній суміші складає 50 - 5000 мас.част./млн у перерахунку на метал, більш прийнятно 100 - 1500 мас.част./млн у перерахунку на метал.

Рідка реакційна суміш може включати один або декілька необов'язкових промоторів. Звичайно вибір промотору деякою мірою залежить від природи використовуваного каталітичного металу. У випадку використання іридію як каталізатора в більш прийнятному варіанті застосовують металвмісні промотори. Як прийнятний метал промотору можна використовувати один або декілька таких металів, як осмій, реній, рутеній, кадмій, ртуть, цинк, галій, іридій і вольфрам. Більш прийнятний промотор обирають з рутенію та осмію, а найбільш прийнятним є рутеній. Промотор може являти собою будь-яку сполуку, що містить промоторний метал, яка є розчинною у рідкій реакційній суміші. Промотор можна вводити в рідку реакційну суміш у будь-якій прийнятній формі, в якій він є розчинним у цій рідкій реакційній суміші або спроможний переходити в розчинну форму. Приклади відповідних сполук, що містять промоторні метали, включають карбоксилатні солі, наприклад, ацетати, і карбонільні комплекси. У більш прийнятному варіанті використовують безхлоридні сполуки. Більш прийнятні сполуки промоторних металів не містять домішок, з якими потрапляють або які утворюють *in situ* йодидні іони, спроможні інгібувати реакцію за присутності іридієвих каталізаторів, наприклад, солі лужних або лужно-земельних металів, чи інших металів.

У більш прийнятному варіанті промоторний метал застосовують в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій реакційній суміші. Прийнятний вміст промотору в рідкій реакційній суміші такий, що молярне співвідношення між кожним промотором (коли його застосовують) і іридієм складає $[0,1 - 100]:1$, переважно $[\text{понад } 0,5]:1$, більш переважно $[\text{до } 15]:1$, найбільш переважно $[\text{до } 10]:1$. Було встановлено, що сприятлива дія промотору, такого, як рутеній, виявляється найдужчою при концентрації води, яка забезпечує максимальну швидкість карбонілювання при будь-якій визначній концентрації метилацетату і метилйодиду.

Прийнятна концентрація промотору складає 400 - 5000 част./млн. У випадку застосування благородних металів групи VIII, відмінних від іридію, можна звернутися до аналогічних молярних співвідношень між промотором і цим металом.

У випадку використання родію як каталізатора карбонілювання більш прийнятними для застосування є йодидні промотори. При цьому можна застосовувати як неорганічні, так і органічні йодиди. Прийнятні неорганічні йодиди включають йодиди лужних металів і лужно-земельних металів. Більш прийнятним йодидом металу є йодид літію. Йодиди можна уводити як такі або у формі солей, наприклад, карбоксилатних солей, таких, як ацетати, які в умовах карбонілювання спроможні перетворюватися в йодиди. В іншому варіанті можна використовувати органічні йодиди, відповідно обрані з йодидів четвертинного амонію, піридинію і піколінію.

Для введення в процес карбонілювання можна використовувати практично чистий монооксид вуглецю або монооксид вуглецю, що містить домішки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, воду і парафінові $\text{C}_1\text{-C}_4$ вуглеводні. Присутність водню в монооксиді вуглецю звичайно небажана. Прийнятний парціальний манометричний тиск монооксиду вуглецю в реакційній судині для карбонілювання може складати 1 - 70 бар, переважно 1 - 35 бар, більш переважно 1 - 15 бар.

Загальний прийнятний манометричний тиск у ході проведення процесу карбонілювання складає 10 - 100 бар, переважно 10 - 50 бар. Прийнятна температура, при якій проводять процес карбонілювання, знаходиться в інтервалі від 100 до 300°C, переважно від 150 до 220°C.

Спосіб за даним винаходом особливо ефективний у випадку використання іридієвих каталізаторів карбонілювання за присутності рутенію і/або осмію, переважно рутенію, як промотору для каталізатора завдяки можливості досягнення високої швидкості карбонілювання при застосуванні таких каталізаторів.

Нижче запропонований спосіб більш докладно пояснюється з посиланням на креслення, що додаються, на яких показано:

на фіг.1 і 2 - схематичне зображення двох пристроїв, що забезпечують регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, який подається в реактор для карбонілювання, і

на фіг.3 і 4 - схематичне зображення двох пристроїв, що забезпечують регулювання тиску в реакторі шляхом регулювання витрати потоку газу високого тиску, який випускається.

На фіг.1 позицією 1 позначений реактор, в якому оцтову кислоту одержують безперервно уведенням монооксиду вуглецю і метанолу і/або його реакційноздатного похідного, причому в реакторі міститься рідка реакційна суміш, що включає щонайменше 5 мас. %, як правило, щонайменше 8 мас. % метилацетату, воду в обмеженій концентрації, 1 - 30 мас. % метилйодиду, благородний метал групи VIII як каталізатор, необов'язково щонайменше один промотор і оцтову кислоту, яка складає решту суміші; позицією 2 позначено перебуваючий всередині реактора 1 барботер для монооксиду вуглецю; позицією 3 позначено клапан для регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, який за допомогою лінії 4 сполучається з барботером 2; позицією 5 позначено лінію подачі монооксиду вуглецю, яка сполучається з джерелом монооксиду вуглецю (не показане); позицією 6 позначено датчик витрати потоку; позицією 7 позначено індикатор витрати потоку; позицією 8 позначено обчислювальний блок; позицією 9 позначено контролер витрати потоку; позицією 10 позначено селектор сигналу і позицією 11 позначено контролер тиску.

В іншому варіанті схеми, показаної на фіг.2, для позначення використані ті ж самі позиції. Проте на цій схемі селектор сигналу 10 відсутній.

Далі спосіб за винаходом описаний з посиланням на фіг.1. У звичайних умовах монооксид вуглецю по лінії 5 через клапан 3 регулювання витрати потоку і по постачальній лінії 4 подають у барботер 2 всередині реактора 1, причому об'ємну швидкість потоку через клапан 3 регулюють контролером 11 тиску.

Об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю через клапан 3 визначають за допомогою датчика 6 витрати потоку і дані надсилають в обчислювальний блок 8, в якому розраховують його усереднене значення протягом попередніх 10 хв., і до цього значення додають постійне значення, одержуючи максимальну об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, дані про який як задане значення подають в контролер 9 витрати потоку. У звичайних умовах об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, що подається в реактор через клапан 3, регулюють за допомогою контролера тиску 11, оскільки швидкість, обумовлена датчиком 6 витрати потоку, нижче максимальної об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю і, отже, нижче заданого значення для контролера 9 витрати потоку монооксиду вуглецю. В цих умовах контролер 9 витрати потоку не діє.

Однак у випадку виникнення збоїв в роботі реактора, пов'язаних з поглинанням в реакторі збільшених кількостей монооксиду вуглецю, потік через клапан 3 зростає би, перевищивши максимальну розрахункову об'ємну швидкість, чого не відбувається завдяки тому, що селектор 10 переключається на регулювання об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю через клапан 3 за допомогою контролера 9 витрати потоку, задане значення швидкості для якого запобігає перевищенню потоком максимально допустимого значення швидкості. За допомогою такого засобу регулюють потік, і в кінцевому підсумку за допомогою селектора відбувається повернення до регулювання тиску.

На схемі, показаній на фіг.2, селектор 10 відсутній, тому контролер 9 витрати потоку постійно відслідковує роботу клапана 3. У цьому випадку обчислювальний блок 8 задає значення максимально допустимої витрати потоку монооксиду вуглецю таким чином, щоб витрата потоку через клапан 3 не перевищувала цього значення.

На фіг.3 і 4 подані схеми регулювання витрати потоку, що випускається, монооксиду вуглецю, які можуть бути використані для доповнення вищеописаних засобів регулювання подаваного в реактор потоку монооксиду вуглецю.

На фіг.3 позицією 21 позначений реактор для карбонілювання, позицією 22 позначений барботер для монооксиду вуглецю, що сполучається по лінії 23 з джерелом монооксиду вуглецю, позицією 24 позначений перший контролер тиску, позицією 25 позначений другий контролер тиску, позицією 26 позначена лінія випуску монооксиду вуглецю, позицією 27 позначена необов'язкова система вилучення метилйодиду, позицією 28 позначений регулювальний клапан газу високого тиску, який випускається, позицією 29 позначений випускний патрубок для газу, позицією 30 позначений контролер витрати потоку, а позицією 31 позначений селектор сигналу.

На фіг.4 позиції 21 - 30 ідентичні тим же самим, що й наведені на фіг.1. Однак замість селектора сигналу позицією 31 у даному випадку позначений блок вхідного сигналу, що задає верхнє граничне значення.

Відповідно до фіг.3 регулювальний клапан (28) газу високого тиску, який випускається, приводиться в дію за допомогою селектора (31) сигналу, що спрацьовує у відповідь на вхідні сигнали, які надходять або від контролера (30) витрати потоку, або від другого контролера (25) тиску, причому робота цього другого контролера тиску визначається значенням, що задається, яке нижче тиску для першого контролера (24) тиску, вихідним сигналом для селектора (31) сигналу, і, отже, робота регулювального клапана (28) визначається контролером (30) витрати потоку, коли тиск в реакторі дорівнює або перевищує задане значення для другого контролера (25) тиску.

Цієї мети можна також досягти, задавши верхню межу для регулювального клапана (28) газу високого тиску, який випускається, у відповідності зі схемою, показаною на фіг.4.

Формула винаходу

1. Спосіб регулювання витрати потоку монооксиду вуглецю, що подають в реактор, в якому оцтову кислоту одержують безперервно уведенням монооксиду вуглецю через регулювальний клапан і метанолу і/або його реакційноздатного похідного, причому в реакторі міститься рідка реакційна суміш, що включає щонайменше 5 мас. % метилацетату, воду в обмеженій концентрації, 1-30 мас. % метилйодиду, благородний метал групи VIII як каталізатор і оцтову кислоту, яка складає решту суміші, причому цей спосіб включає наступні стадії:

(I) дозування потоку монооксиду вуглецю за допомогою регулювального клапана,

(II) виконання фоновому розрахунку для одержання усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю,

(III) додавання постійного значення до усередненої за часом об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю з одержанням максимально допустимої об'ємної швидкості потоку монооксиду вуглецю і

(IV) передачу інформації, що містить розрахункову максимально допустиму об'ємну швидкість потоку монооксиду вуглецю, у систему управління, яка працює таким чином, щоб об'ємна швидкість потоку монооксиду вуглецю, що уводять в реактор, у будь-який момент часу не могла перевищити цю розрахункову максимальну об'ємну швидкість потоку.

2. Спосіб за п. 1, в якому рідка реакційна суміш включає щонайменше один промотор.

3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 або 2, в якому регулювальний клапан приводять в дію за допомогою селектора сигналу слабкого рівня, що спрацьовує у відповідь на вхідні сигнали, які надходять або від контролера тиску в реакторі, або від контролера витрати потоку монооксиду вуглецю, який уводять.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому максимально допустиму об'ємну швидкість FC_{33} потоку монооксиду вуглецю розраховують відповідно до формули:

$$FC_{33} = F_{cp} + X,$$

де F_{cp} означає витрату потоку монооксиду вуглецю (у т/год.) протягом певного, такого, що безпосередньо передує, періоду часу, а X означає визначену наперед кількість в інтервалі 0,1-1,0 т/год.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому благородним металом групи VIII як каталізатором служить родій або іридій.

6. Спосіб за п. 5, в якому вміст каталізатора в рідкій реакційній суміші в перерахунку на метал знаходиться в інтервалі 50-5000 мас.част./млн.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 2-6, в якому промотор вибирають з металовмісних промоторів, неорганічних йодидів і органічних йодидів.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вода міститься в концентрації 0,1-30 мас. %.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який здійснюють під манометричним тиском 10-100 бар та при температурі 100-300°C.

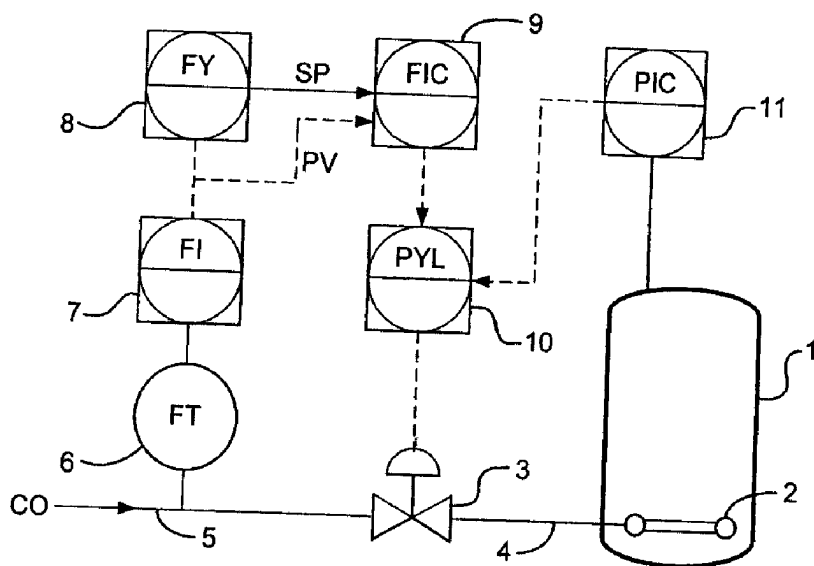


Fig. 1

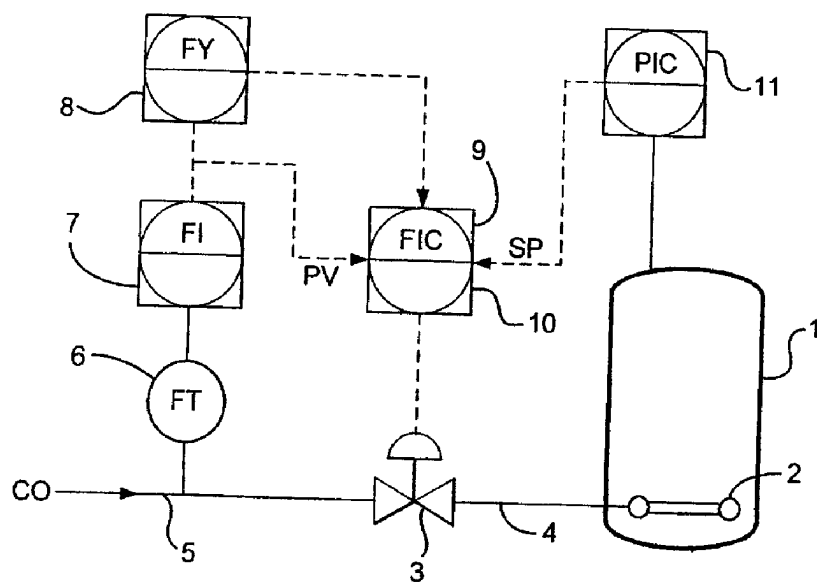


Fig. 2

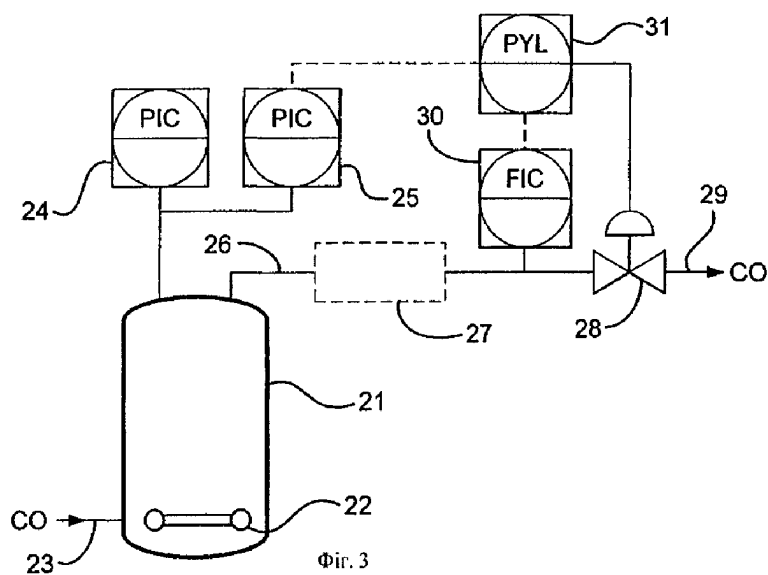


Fig. 3

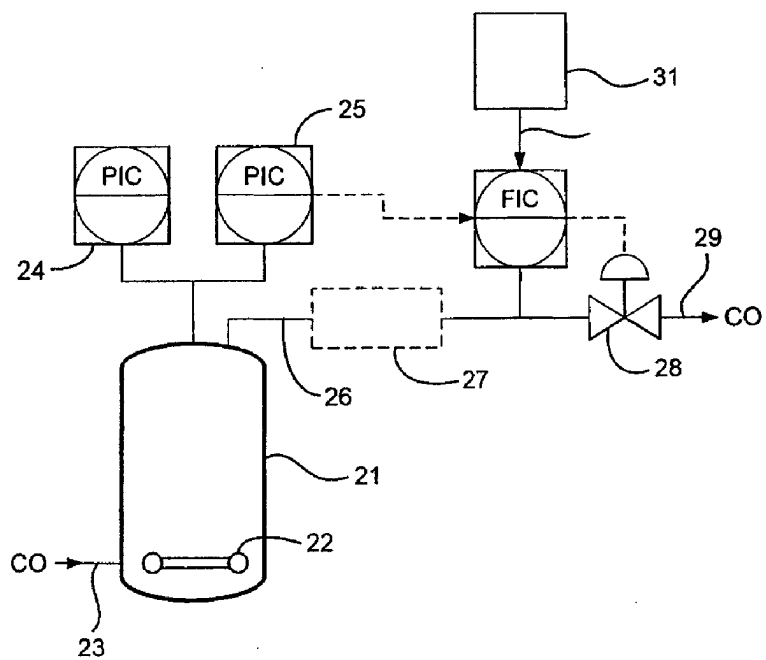


Fig. 4

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 8, 15.08.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.