(19) UA (11) 57 705 (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: 97125847, 05.12.1997

(24) Дата начала действия патента: 15.07.2003

(30) Приоритет: 05.12.1996 GB 9625335.6

(46) Дата публикации: 15.07.2003

(72) Изобретатель:
Моррис Джордж Эрнест, GB,
Санли Джон Гленн, GB

(73) Патентовладелец:
БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД, GB

(54) СПОСОБ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИРИДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Способ получения карбоновой кислоты, которая имеет n+1 углеродных атомов, при осуществлении которого предусмотрены (а) карбонилирование монооксидом углерода в первой реакционной зоне при повышенных температуре и давлении алифатическкого спирта, который содержит n углеродных атомов, и/или его реакционспособного производного с получением карбоновой кислоты, которая содержит n+1 углеродных атомов, в жидкой реакционной смеси, которая имеет получаемую карбоновую кислоту, иридиевый катализатор, алкилгалогенидный сокатализатор, воду, эфир получаемой карбоновой кислоты и алифатического спирта и необязательно один или больше промоторов, (б) отвод из первой реакционной зоны по меньшей мере части жидкой реакционной смеси вместе с раскрытым и/или выносимым монооксидом углерода и подачу по меньшей мере части жидкой отводимой реакционной смеси и монооксида углерода во вторую реакционную зону, (в) взаимодействие по меньшей мере 1% раскрытого и/или выносимого монооксида углерода в отводимой реакционной смеси за счет последующего карбонилирования при повышенных температуре и давлении во второй реакционной зоне с получением дополнительного количества карбоновой кислоты.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 7, 15.07.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 57705 C2

UA 57705 C2

(19) UA (11) 57 705 (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: 97125847, 05.12.1997

(24) Effective date for property rights: 15.07.2003

(30) Priority: 05.12.1996 GB 9625335.6

(46) Publication date: 15.07.2003

(72) Inventor:
Morris George Ernest, GB,
Sunley John Glen, GB

(73) Proprietor:
BP CHEMICALS LIMITED, GB

(54) A PROCESS FOR CARBONYLATING IN THE PRESENCE OF THE IRIDIUM CATALYST TO PRODUCE THE CARBOXYLIC ACID

(57) Abstract:

A process for the production of a carboxylic acid having n+1 carbon atoms comprises (a) carbonylating with carbon monoxide in a first reaction zone at elevated temperature and pressure an alkyl alcohol having n carbon atoms and/or a reactive derivative thereof to produce a carboxylic acid having n+1 carbon atoms in a liquid reaction composition comprising carboxylic acid product, an iridium catalyst, an alkyl halide co-catalyst, water, an ester of the carboxylic acid product and the alkyl alcohol, and optionally one or more promoters, (b) withdrawing from the first reaction zone at least a portion of the liquid reaction composition together with dissolved and/or entrained carbon monoxide, and passing at least a portion of the withdrawn liquid reaction composition and carbon monoxide to a second reaction zone, (c) reacting at least 1 % of the dissolved and/or entrained carbon monoxide in the withdrawn reaction composition by further carbonylation at elevated temperature and pressure in the second reaction zone to produce further carboxylic acid product.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 7, 15.07.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 57705 C2

UA 57705 C2

(19) UA (11) 57 705 (13) C2

(51)МПК 7 C 07C 51/12, 53/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
97125847, 05.12.1997

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 05.12.1996 GB 9625335.6

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.07.2003

(72) Винахідник(и):
Морріс Джордж Ернест, GB,
Санлі Джон Гленн, GB

(73) Власник(и):
БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ В ПРИСУТНОСТІ ІРИДІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання карбонової кислоти, що має n+1 вуглецевих атомів, при здійсненні якого передбачені (а) карбонілювання монооксидом вуглецю в першій реакційній зоні при підвищених температурі і тиску аліфатичного спирту, що містить n вуглецевих атомів, і/або його реакційноздатного похідного з отриманням карбонової кислоти, яка містить n+1 вуглецевих атомів, в рідкій реакційній суміші, що має одержувану карбонову кислоту, іридієвий каталізатор, алкілгалогенідний співкаталізатор, воду, ефір одержуваної карбонової кислоти і аліфатичного спирту і необов'язково один або більше промоторів, (б) відведення з першої реакційної зони щонайменше частини рідкої реакційної суміші разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю і подачу щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводиться, і монооксиду вуглецю в другу реакційну зону, (в) взаємодія щонайменше 1% розчиненого і/або виносимого монооксиду вуглецю в реакційній суміші, що відводиться, за рахунок наступного карбонілювання при підвищених температурі і тиску в другій реакційній зоні з отриманням додаткової кількості карбонової кислоти.

UA 57705 C2

UA 57705 C2

Опис винаходу

Даний винахід відноситься до способу одержання карбонової кислоти рідкофазовим карбонілюванням аліфатичного спирту і/або його реакційноздатного похідного в присутності іридієвого каталізатора, алкілгалогенідного співкаталізатора і необов'язково одного або декількох промоторів.

Способи карбонілювання в присутності іридієвих каталізаторів відомі і описані, наприклад, в патентах Великобританії 1234121, США 3772380, Німеччини 1767150, європейських патентних заявках А-0616997, А-0618184, А-0618183, А-0643034, А-0657386 і міжнародній заявці WO 95/31426. При здійсненні способу з промотором по європейській заявці А-0643034 встановлено, що в рідкій реакційній суміші належить підтримувати мінімальну концентрацію іоногенних домішок, наприклад, таких як (а) кородуючі метали, зокрема нікель, залізо і хром, та (б) фосфіни, азотовмісні сполуки або ліганди, що здатні до кватернізації in situ, оскільки вони звичайно справляють небажаний вплив на проходження реакції із-за утворення в рідкій реакційній композиції іонів I*, які негативно впливають на швидкість реакції.

В безперервних рідкофазових процесах відводять частину рідкої реакційної суміші, що містить карбонову кислоту, іридієвий каталізатор, алкілгалогенідний співкаталізатор, воду, алкіловий ефір карбонової кислоти, необов'язковий промотор і залишковий монооксид вуглецю в розчиненому і/або виносимому стані, і в одну або декілька стадій відпарювання і/або дистиляції з неї виділяють продукт.

Європейська заявка А-0685446 відноситься до способу отримання оцтової кислоти, що має карбонілювання метанолу монооксидом вуглецю в першому реакторі в присутності родієвого каталізатора. Реакційну рідину, що містить розчинений монооксид вуглецю, спрямовують з першого реактора в другий реактор, в якому цей розчинений монооксид вуглецю без подачі додаткової кількості монооксиду вуглецю продовжує реагувати ще до того, як цю реакційну рідину спрямовують в зону відпарювання. Однак в цьому процесі для підтримання стабільності каталізатора при низькому парціальному тиску монооксиду вуглецю і/або концентрації води суттєве значення має присутність йодидних солей, наприклад, неорганічних йодидів, таких, як йодид літію, або органічних йодидних солей, таких, як йодид чсі вер мінної о амонію, в той час як йодидні солі, як згадано вище, загалом чинять небажаний вплив на швидкість проходження реакції при проведенні каталізованого іридієм процесу карбонілювання.

Існує необхідність в розробці удосконаленого способу з метою утилізації монооксиду вуглецю при рідкофазовому карбонілюванні аліфатичного спирту і/або його реакційноздатного похідного в присутності іридієвого каталізатора, алкілгалогенідного співкаталізатора, води і необов'язково одного або більше промоторів.

Відповідно до даного винаходу пропонується спосіб отримання карбонової кислоти,що містить n+1 вуглецевих атомів, при здійсненні якого передбачені (а) карбонілювання аліфатичного спирту, що містить n вуглецевих атомів, і/або його реакційноздатного похідного монооксидом вуглецю в першій реакційній зоні при підвищених температурі і тиску з одержанням карбонової кислоти, що містить n+1 вуглецевих атомів, в рідкій реакційній суміші, що має одержувану карбонову кислоту, іридієвий каталізатор, алкілгалогенідний співкаталізатор, воду, ефір одержуваної карбонової кислоти і аліфатичного спирту і необов'язково одного або більше промоторів, (б) відведення з першої реакційної зони щонайменше частини рідкої реакційної суміші разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю і подачу щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводиться, та монооксиду вуглецю в другу реакційну зону, (в) взаємодія щонайменше 1% розчиненого і/або виносимого монооксиду вуглецю у реакційній суміші, що відводиться, за рахунок наступного карбонілювання при підвищених температурі і тиску у другій реакційній зоні з одержанням додаткової кількості карбонової кислоти.

Переваги, що досягаються при здійсненні способу за даним винаходом, мають (I) збільшення кількості витрачуваного монооксиду вуглецю, що призводить до зменшення витрати потоку неконденсованих газів в загальному потоці, що відводиться з другої реакційної зони, і, отже, зменшенню потреби в обробці газів ,що відхоять, та (II) збільшення споживання монооксиду вуглецю і виходу оцтової кислоти.

Спосіб за даним винаходом дозволяє розв'язати технічну проблему, описану вище, шляхом подальшої дії на рідку реакційну суміш, що відводиться з першої реакційної зони разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю, умовами підвищених температури і тиску з метою витратити монооксид вуглецю і отримати додаткову кількість карбонової кислоти.

На стадії (б) способу за даним винаходом з першої реакційної зони відводять щонайменше частину рідкої реакційної суміші разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю і щонайменше цю частину рідини, що відводиться, і розчиненого і/або виносимого монооксиду вуглецю спрямовують у другу реакційну зону. В більш прийнятному варіанті практично всю рідку реакційну композицію (разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю), що відводиться з першої реакційної зони, спрямовують у другу реакційну зону.

Друга реакційна зона може працювати при температурі в інтервалі 100-300°С, переважно в інтервалі 150-230°С. Процес у другій реакційній зоні можна проводити при більш високій температурі, ніж в першій реакційній зоні, причому це перевищення, як правило, може досягати 30°С. Робочий надлишковий тиск в другій реакційній зоні може перебувати в інтервалі 10-200 бар, переважно в інтервалі 15-100бар. В більш прийнятному варіанті реакційний тиск в другій реакційній зоні дорівнює або менше реакційного тиску в першій реакційній зоні. Прийнятна тривалість перебування рідкої реакційної суміші в другій реакційній зоні становить 5-300с, переважно 10-100с.

У цю другу реакційну зону можна додавати монооксид вуглецю в доповнення до тієї кількості монооксиду вуглецю, яку спрямовують у другу реакційну зону в розчиненому і/або виносимому стані. Такий додатковий

UA 57705 C2

UA 57705 C2

монооксид вуглецю перед введенням в другу реакційну зону можна поєднувати з першою рідкою реакційною сумішшю і/або подавати самостійно на одну або декілька ділянок всередині цієї другої реакційної зони. Монооксид вуглецю, що додається таким чином, може містити в собі домішки, наприклад, такі як H_2, N_2, CO_2 і CH_4. Додатковим монооксидом вуглецю може служити газ високого тиску, який відходить з першої реакційної зони, що могло б дозволити ефективно проводити процес в першій реакційній зоні під більш високим тиском CO, в результаті чого монооксид вуглецю можна вводити в другу реакційну зону з більш високою витратою потоку. Крім того, це дозволило б усунути необхідність обробки газу високого тиску, що відходить.

Монооксидом вуглецю, що додається, може також служити потік другого газу, який містить в собі монооксид вуглецю, наприклад, такого як газ, багатий на монооксид вуглецю, що відходить з іншої установки.

Перевага застосування другої реакційної зони полягає в тому, що монооксид вуглецю у складі потоку газу, багатого на монооксид вуглецю, можна використати в другій реакційній зоні без порушення робочого режиму першої реакційної зони.

В переважному варіанті в другій реакційній зоні витрачається більше 10%, більш прийнятно понад 25%, ще більш прийнятне понад 50%, наприклад, щонайменше 95 % розчиненого і/або виносимого монооксиду вуглецю, що перебуває у реакційній суміші, що відводиться. З метою відвернути помітне зростання леткості іридієвого каталізатора і/або необов'язкового промотору в більш прийнятному варіанті вміст монооксиду вуглецю в другій рідкій суміші, що відводиться з другої реакційної зони, не слід зменшувати до надто низького рівня і, як правило, концентрацію розчиненої і/або виносимоїв ній кількості газів необхідно підтримувати на рівні щонайменше 20 об.%; вони можуть містити в собі непрореагований, виносимий і/або розчинений і/або монооксид вуглецю, що додається. Це також сприяє зменшенню кількості побічних продуктів, що утворюються, наприклад, метану.

Відповідно до одного з варіантів виконання даного винаходу першу і другу реакційні зони розміщують у відокремлених реакційних судинах, передбачаючи засоби для відведення з першої реакційної судини та подачі до другої реакційної судини рідкої реакційної суміші першої реакційної судини разом з розчиненим і/або виносимим монооксидом вуглецю. Така окрема друга реакційна судина може являти собою відрізок труби поміж першою реакційною судиною та відпарним клапаном для рідкої реакційної суміші. В більш прийнятному варіанті ця труба заповнена рідиною. Звичайно співвідношення між довжиною і діаметром труби може становити приблизно 12:1, хоча це співвідношення може бути більш високим і більш низьким. Іншими словами, в такому варіанті перша реакційна судина може працювати як заповнений рідиною реактор з осьовим змішуванням, що сполучається рідким середовищем з другою реакційною судиною, котра може працювати як реакторна колона з ковпачковими тарілками і обмеженим осьовим змішуванням. Конструкція другої реакційної зони така, що дозволяє звести до мінімуму або практично усунути осьове перемішування у другій реакційній зоні, причому реактор з мішалкою не задовольняє, здається, вимог, що ставляться перед такою конструкцією.

В іншому варіанті виконання даного винаходу друга реакційна зона може являти собою відносно статичну реакційну зону всередині реактора, в головному корпусі якого розміщено першу реакційну зону. Така компоновка може мати в собі, наприклад, реактор, поділений на першу реакційну зону, котра займає основну частину реакторного простору і забезпечена змішувальним засобом, що розміщується в ній, та другу реакційну зону меншого розміру, в якій змішувальні засоби відсутні, причому ця друга реакційна зона сполучається рідким середовищем з першою реакційною зоною.

Перша реакційна зона може являти собою звичайну зону реакції рідкофазового карбонілювання. Прийнятний надлишковий тиск в першій реакційній зоні під час реакції карбонілювання складає 15-200бар, переважно 15-100бар, більш переважно 15-50бар і найбільш переважно 18-35бар. Прийнятна температура реакції карбонілювання в першій реакційній зоні перебуває в інтервалі 100-300°C, переважно в межах 150-220°C.

Одержувана згідно із способом, що пропонується, карбонова кислота являє собою C_2-C_{11} карбонову кислоту, переважно C_2-C_6 карбонову кислоту, більш переважно C_2-C_3 карбонову кислоту і найбільш переважно оцтову кислоту.

В переважному варіанті аліфатичним спиртом як реагентом,що карбонілюється, є первинний або вторинний аліфатичний спирт, більш переважно первинний спирт. Прийнятний аліфатичний спирт містить 1-10 вуглецевих атомів, переважно 1-5 вуглецевих атомів, більш переважно 1-2 вуглецевих атомів, а в найбільш переважному варіанті він являє собою метанол. Прийнятні реакційноздатні похідні аліфатичного спирту мають в собі ефір аліфатичного спирту і одержуваної карбонової кислоти, наприклад, метилацетат, відповідний діалкіловий ефір, наприклад, диметиловий ефір, і відповідний алкілгалогенід, наприклад, метиліодид. Якщо як реагент використовується простий або складний ефір, то як співреагент вимагається вода. При здійсненні способу за даним винаходом як реагенти можуть бути використані суміші аліфатичного спирту з його реакційноздатними похідними, наприклад, суміші метанолу з метилацетатом. В більш прийнятному варіанті як реагенти застосовують метанол і/або метилацетат.

В міру проходження реакції карбонілювання в рідкій реакційній суміші щонайменше деяка кількість аліфатичного спирту і/або його реакційноздатного похідного завдяки взаємодії з одержуваною карбоновою кислотою або розчинником цієї одержуваної карбонової кислоти звичайно перетворюється у відповідний складний ефір, який, отже, при цьому присутній. В переважному варіанті концентрація алкілового складного ефіру в рідких реакційних сумішах в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 1-70 ваг.%, більш переважно 2-50 ваг.% і найбільш переважно 3-35 ваг.%.

Вода в рідкій реакційній суміші може утворюватися in situ, наприклад, внаслідок реакції етерифікації поміж аліфатичним спиртом як реагентом і одержуваною карбоновою кислотою. Воду можна вводити незалежно в першу і другу зони реакції карбонілювання разом з іншими компонентами рідких реакційних сумішей або

UA 57705 C2

UA 57705 C2

окремо від них. Воду можна відділяти від інших компонентів реакційних сумішей, що відводяться з реакційних зон, і можна повертати до процесу в кількостях, регульованих для підтримання потрібної концентрації води в цих рідких реакційних сумішах. В переважному варіанті концентрацію води в рідких реакційних сумішах в першій і другій реакційних зонах незалежно підтримують в інтервалі 0.1-20 ваг.%, більш переважно 1-15 ваг.% і найбільш переважно 1-10 ваг.%.

В переважному варіанті алкільний залишок алкілгалогеніду під час реакції карбонілювання відповідає алкільному залишку аліфатичного спирту як реагенту.

Найбільш переважний алкілгалогенід являє собою метилгалогенід. Переважним алкілгалогенідом є йодид або бромід, найбільш переважним є йодид. В переважному варіанті концентрації алкілгалогеніду в рідкому середовищі під час реакції карбонілювання в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного перебувають в інтервалі 1-20 ваг.%, переважно 2-16 ваг.%.

Іридієвий каталізатор в рідких реакційних сумішах в першій і другій реакційних зонах може являти собою будь-яку іридійвмісну сполуку, що є розчинною в рідких реакційних композиціях. Іридієвий каталізатор можна вводити в рідкі реакційні суміші в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчиняється в рідких реакційних сумішах або здатний переходити в розчинну форму. В переважному варіанті іридій можна використовувати у вигляді сполуки, що не містить хлоридів, такої, як ацетати, які є розчинними в одному або кількох компонентах рідких реакційних сумішей, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, завдяки чому її можна вводити в реакцію у вигляді розчинів в них. Приклади прийнятних іридійвмісних сполук, які можна вводити в рідку реакційну суміш, становлять $IrCl_3$, IrI_3, $IrBr_3$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CO)_2Cl]_2$, $[Ir(C0)_2Br]_2$, $[Ir(C0)_4I_2]H^+$, $[Ir(CO)_2Br_2]^-H^+$, $[Ir(CO)_2I_2]^-H^+$, $[Ir(CH_3)I_3(CO)_2]^-H^+$, $Ir_4(CO)_{12}$, $IrCl_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, $Ir_3(CO)_{12}$, іридій металевий, Ir_2O_3, IrO_2, Ir (acac) $(CO)_2$, Ir $(acac)_3$, ацетат іридію, $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ та гексахлоріридієву кислоту $H_2[IrCl_6]$, комплекси іридію, що переважно не містять хлоридів, такі як ацетати, оксалати і ацетоацетати.

Переважні концентрації іридієвого каталізатора в рідких реакційних сумішах першого і другого реакторів незалежно один від одного складають 100-6000 ваг. част./млн у перерахунку на іридій.

Переважні рідкі реакційні суміші в першій і другій реакційних зонах додатково містять як промотор один або декілька таких елементів: осмій, реній, рутеній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і вольфрам, більш прийнятні рутеній і осмій і найбільш прийнятний рутеній. Промотором може служити будь-яка сполука, що містить промоторний метал і є розчинним в рідких реакційних сумішах. Промотор можна додавати в рідкі реакційні суміші в будь-якій прийнятній формі, в якій він є розчинним в цих рідких реакційних сумішах або здатний переходити в розчинну форму. В переважному варіанті промоторна добавка може бути використана у вигляді сполук , що не містять хлоридів, таких як ацетати, що розчиняються в одному або декількох компонентах рідких реакційних сумішей, наприклад, у воді і/або оцтовій кислоті, завдяки чому її можна вводити в реакцію у вигляді розчинів в них.

Приклади придатних для використання рутенійвмісних сполук становлять хлорид рутенію (HI), тригідрат хлориду рутенію (III), хлорид рутенію (IV), бромід рутенію (III), йодид рутенію (III), рутеній металевий, оксиди рутенію, форміат рутенію (III), $[Ru(CO)_3I_3]^-H^+$, тетра (ацето)хлоррутеній (II, III), ацетат рутенію (III), пропіонат рутенію (III), бутират рутенію (III), пентакарбоніл рутенію, трирутенійдодекакарбоніл та змішані рутенійгалоідкарбоніли, такі як димер дихлортрикарбонілу рутенію (II), димер дибромтрикарбонілу рутенію (II) та інші рутенійорганичні комплекси, такі як тетрахлорбіс (4-ци"мен) дирутеній (II), тетрахлорбіс (бензол) дирутеній (II), полімер дихлор (циклоокта-1, 5-дієн) рутеній (II) і трис (ацетилацетонат) рутеній (III).

Приклади придатних для використання осмійвмісних сполук становлять гідрат хлориду осмію (III) і його безводний хлорид, осмій металевий, тетраоксид осмію, триосмійдодекакарбоніл, пентахлор-ц-нітрододиосмій і змішані осмійгалоідкарбоніли, такі як димер трикарбонілдихлоросмій (II) та інші осмійорганічні комплекси. До прикладів придатних ренійвмісних сполук відносяться $Re_2(CO)_{10}$, $Re(CO)_5Cl$, $Re(CO)_5Br$, $Re(CO)_5I$, $ReCl_5 \cdot xH_2O$, $ReCl_5 \cdot yH_2O$ і $\{[Re(CO)_4I]_2\}$.

Прикладами придатних кадмійвмісних сполук є $Cd(OAc)_2$, CdI_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $Cd(OH)_2$ і ацетилацетонат кадмію.

Приклади ртутьвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела співпромотору, становлять $Hg(OAc)_2$, HgI_3, $HgBr_2$, $HgCl_3$, Hg_2I_2 і Hg_2Cl_3.

Приклади цинковмісних сполук, що можуть бути використані як джерела співпромотору, становлять Zn(OAc) 2, Zn $(OH)_2$, ZnI_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ і ацетилацетонат цинку.

Приклади галійвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела співпромотору, становлять ацетилацетонат галію, ацетат галію, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3, Ga_22Cl_4 і $Ga(OH)_3$.

Приклади індійвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела співпромотору, становлять ацетилацетонат індію, ацетат індію, $InCl_3$, $InBr_3$, InI_3, InI і $In(OH)_3$.

Приклади вольфрамвмісних сполук, що можуть бути використані як джерела співпромотору, становлять $W(CO)_6$, WCl_4, WCl_6, WBr_5, WI_2, $C_9H_{12}W(CO)_3$ і будь-які вольфрамхлор -,-бром- і-йодкарбонільні сполуки.

Більш прийнятні промоторвмісні сполуки вільні від домішок, що забезпечують утворення або що виділяють in situ іоногенні йодиди, котрі можуть інгібувати реакцію, наприклад, солі лужних або лужно-земельних металів або інші металеві солі.

В переважному варіанті промотор застосовують в ефективній кількості аж до межі його розчинності в рідких реакційних сумішах і/або будь-яких рідких технологічних потоках, що повертаються зі стадії виділення оцтової кислоти через зони реакції карбонілювання. Прийнятний вміст промотору в рідких реакційних сумішах такий, що молярне співвідношення поміж кожним промотором (коли його застосовують) та іридієм складає [0.1-100]: 1,

UA 57705 C2

UA 57705 C2

переважно [більше 0.5]: 1, більш переважно [більше 1]: 1, переважно [до 20]: 1, ще більш прийнятно [до 15]: 1 і найбільш прийнятно [до 10]: 1. Було встановлено, що сприятлива дія промотору, такого як рутенієвий, виявляється найсильнішою при такій концентрації води, яка забезпечує максимальну швидкість карбонілювання за будь-якої визначеної концентрації метилацетату і метиліодиду. Прийнятна концентрація промотору складає 400-5000 част./млн. Для проведення реакції карбонілювання як розчинник можна застосовувати карбонову кислоту.

Хоча звичайно процес більш прийнятно проводити при практичній відсутності йодидної солі, що додається, тобто солі, яка виділяє або яка дисоціюється з виділенням йодидного іону, в певних умовах така сіль може виявитися допустимою. Таким чином, в рідкій реакційній суміші необхідно підтримувати мінімальну концентрацію або усувати іоногенні домішки, наприклад, такі як (а) кородуючі метали, зокрема нікель, залізо і хром, та (б) фосфіни, азотовмісні сполуки або ліганди, що здатні до кватернізації in situ, оскільки вони можуть загалом чинити небажаний вплив на проходження реакції із-за утворення в рідкій реакційній композиції іонів I^-, які знижують швидкість реакції. Деякі кородуючі металеві домішки, наприклад, такі як молібден, виявляються, як було встановлено, менш відчутними до виділення іонів I^-. Вміст кородуючих металів, які чинять зворотний вплив на швидкість проходження реакції, можна звести до мінімального за рахунок застосування прийнятних стійких до корозії конструкційних матеріалів. Подібним же чином належить підтримувати мінімальну концентрацію таких домішок, як йодиди лужних металів, наприклад, йодиду літію. Концентрацію кородуючих металів та інших іонних домішок можна зменшувати з використанням шару прийнятних іонообмінних смол для обробки реакційної суміші або переважно такого, що повертається в процес, потоку з каталізатором. Такий спосіб описано в патенті США 4007130. В переважному варіанті вміст іонних домішок підтримують на рівні нижче концентрації, що зумовлює можливість виділення в рідкій реакційній суміші менше 500 част./млн I^-, переважно менше 250 част./млн I^- і більш переважно менше 50 част./млн I-.

Монооксид вуглецю як реагент для реакцій карбонілювання може бути практично чистим або може містити інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і парафінові C_1-C_4 вуглеводні. В переважному варіанті концентрацію водню, що міститься в монооксиді вуглецю та який утворюється in situ в ході реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, наприклад, його парціальний тиск складає менше 1 бара, оскільки його присутність може призвести до утворення продуктів гідрогенізації. Прийнятний парціальний тиск монооксиду вуглецю в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 1-70 бар, переважно 1-35 бар і більш переважно 1-15 бар.

Одержувану карбонову кислоту можна рекуперувати з другої реакційної зони і необов'язково разом з карбоновою кислотою з першої реакційної зони або окремо від неї виділяти шляхом відпарювання. В процесі відділення відпарюванням рідку реакційну суміш спрямовують в зону відпарювання через відпарний клапан. Зона розподілу відпарюванням може являти собою судину для адіабатичного відпарювання або може бути обладнана додатковими нагрівальними засобами. В зоні розподілу відпарюванням рідку фракцію, що містить більшу частину іридієвого каталізатора і більшу частину необов'язкових промоторів, відділяють від парової фракції, що містить карбонову кислоту, карбонілований реагент, воду і алкілгалогенідний співкаталізатор карбонілювання, причому цю рідку фракцію повертають в першу реакційну зону, а парову фракцію спрямовують в одну або декілька дистиляційних зон В дистиляційних зонах одержувану карбонову кислоту відділяють від інших компонентів, які повертають в першу і/або другу реакційну зону.

Карбонову кислоту, одержувану за способом відповідно до даного винаходу, можна додатково очищати звичайними методами, наприклад, подальшою дистиляцією для вилучення домішок, таких, як вода, непрореагований карбонілований реагент і/або його складноефірний похідний, а також одержувані у вигляді побічних продуктів більш висококиплячі карбонові кислоти.

Суть винаходу далі проілюстровано на наведених нижче прикладах з посиланням на креслення, що додаються. На фіг. 1 і 2 представлені технологічні схеми установок, що їх застосовували в цих прикладах. На фіг. 3-5 представлені різні варіанти компоновки вторинних реакційних зон.

На фіг. 3 позицією А позначено першу реакційну зону, що має первинний реактор, в якому є мішалка і/або струминний змішувач, і/або інший змішувальний засіб, а В означає другу реакційну зону, що має трубчастий (або у формі трубки) вторинний реактор, який сполучається з відпарним клапаном.

На фіг. 4 позицією А' позначена перша реакційна зона, що має первинний реактор, який працює в заповненому рідиною стані і всередині якого установлена мішалка і/або струминний змішувач, і/або інший змішувальний засіб. B^1 означає другу реакційну зону, що має трубчастий (або в формі трубки) вторинний реактор, установлений в верхній частині первинного реактора. Цей вторинний реактор може працювати в режимі часткового заповнення рідиною, причому його заповнена рідиною частина сполучається з відпарним клапаном, а заповнений газами простір сполучається з клапаном (не показаний) для газів високого тиску, що відходять. В іншому варіанті цей вторинний реактор може працювати в заповненому рідиною стані, що дозволяє виключити потребу в системі для газів високого тиску, що відходять.

На фіг. 5 позицією А" позначена перша реакційна зона, що має первинний реактор, в якому установлена мішалка і/або струминний змішувач, і/або інший змішувальний засіб. В" означає другу реакційну зону, яка являє собою виділену секцію першої реакційної зони і сполучається з нею рідиною. Ця виділена секція В" сполучається з відпарним клапаном.

ПРИКЛАДИ

УСТАНОВКИ І СПОСІБ

Застосовували установки, показані на фіг. 1 і 2. Представлена на фіг. 1 установка мала первинний реактор

UA 57705 C2

UA 57705 C2

(1) для карбонілювання з мішалкою, вторинний реактор для карбонілювання (2), відпарний резервуар (3) і систему очистки (не показана), причому всі вузли і деталі виконані з цирконію 702.

В ході проведення процесу метанол технічного сорту, що застосовували для промивки газів ,що відходять, карбонілюють в 6-літровому реакторі (1) в присутності іридієвого каталізатора карбонілювання і промотору під надлишковим тиском 24-32 бара і при температурі 181-195°С. Реактор (1) обладнаний пропелерною мішалкою (4) і екранною сітчастою перегородкою (не показана) з метою забезпечити гомогенне змішування рідких і газоподібних реагентів. Монооксид вуглецю подають в реактор з промислової установки або з товстостінних бутелів через барботер (5), установлений нижче мішалки (4). З метою звести до мінімуму доступ заліза в реактор монооксид вуглецю пропускають через вугільний фільтр (не показаний). Підтримання постійної реакційної температури рідини в реакторі забезпечується за допомогою оболонки (не показана), в якій циркулює гаряче масло. Рідку реакційну суміш аналізують за допомогою випромінювання, наближеного до інфрачервоного, або газовою хроматографією.

Для очищення від інертних матеріалів з реактора по лінії (6) видаляють газ високого тиску, що відходить. Перед скиданням тиску через клапан (7) до манометричного тиску в 1.48 бара газ пропускають через конденсатор (не показаний) і спрямовують в систему промивки газів.

Рідку реакційну суміш відводять з реактора карбонілювання (1) через нижню частину заспокоювального колодязя (8) і по лінії (9) спрямовують у відпарний резервуар (3) з регулюванням рівня в реакторі. У відпарному резервуарі тиск над рідкою реакційною сумішшю швидко знижують до манометричного тиску в 1.48 бара. Утворену суміш пари та рідини поділяють, багату на каталізатор рідину по лінії (10) за допомогою насоса (11) повертають до реактора, а пару пропускають через демистер (12) і після цього у вигляді пари подають безпосередньо до системи (13) виділення оцтової кислоти.

Вторинний реактор (2) підключено до відпарної лінії (9) і обладнано відпарними клапанами, завдяки чому потік, що відходить з реактора, спрямовується до відпарного клапана або безпосередньо, або потрапляє до цього відпарного клапана, проходячи безпосередньо через вторинний реактор (2). Другий реактор (2) являє собою трубу діаметром 2,5см і довжиною 30см, обсяг якої разом з системою трубопроводів складає приблизно 11% від обсягу першого реактора. Ця труба проходить паралельно відпарній лінії (9) і обладнана засобом подачі додаткової кількості монооксиду вуглецю по лінії 14. Вторинний реактор працює під тим же самим тиском, що і перший.

Оцтову кислоту виділяють з пари, що надходить в систему (13) виділення оцтової кислоти.

Наведена на фіг. 2 установка забезпечена вузлами і деталями 1-14, наведеними на фіг. 1, і додатково обладнана лінією 15 і регулювальним клапаном 16 (для спрощення байпасна лінія, що обминає вторинний реактор, не показана). В цій модифікації вимагається використання засобів подачі газу високого тиску (ВТ), що відходить, безпосередньо до другої реакційної зони. В іншому варіанті для подачі газу ВТ, що відходить, до другої реакційної зони можна застосовувати компресор. Така конструкція передусім дозволяє проводити процес в другій реакційній зоні під тиском, який нижче тиску в першій реакційній зоні. Для спрощення лінія повернення потоку з каталізатором, яка проходить до реактора, включаючи насос (11), не показана.

Приклад 1

Із застосуванням установки і способу, описаного з посиланням на фіг. 1, метанол карбонілювали у первинному реакторі (1) карбонілювання при 192.8°С і під загальним надлишковим тиском 30,9 бара. Рідку реакційну суміш відводили з реактора по лінії (9). Ця рідка реакційна суміш в первинному реакторі (1) містила приблизно 7 ваг.% метилйодиду, 15 ваг.% метилацетату, 5 ваг.% води, приблизно 73 ваг.% оцтової кислоти, 1180 част./млн іридію і 1640 част./млн рутенію. Після цього рідку реакційну суміш, яку відводили з реактора, спрямовували в другий реактор (2). Цю рідку реакційну суміш піддавали подальшому карбонілюванню в другому реакторі при середній температурі 190°С, під загальним надлишковим тиском 30.9 бара і при тривалості перебування 40-50с.

З другого реактора (2) рідку реакційну суміш спрямовували в судину (3) для розподілу відпарюванням, робочий надлишковий тиск в якому складав 1.48 бара. Отримані результати представлені в таблиці 1. Ці результати показують, що в другій реакційній зоні перетворенню піддавались 63 г/ч монооксиду вуглецю, що є істотною часткою (приблизно 93%) від розрахункових 68 г/ч монооксиду вуглецю, які отримано на підставі даних базового експерименту і які повинні бути розчинені і/або винесені першою рідкою реакційною сумішшю.

Приклад 2

Повторювали процес з прикладу 1, за винятком того, що середню температуру в другому реакторі підтримували нарівні 185°С. Результати наведені в таблиці 1. Цей приклад показує, що розчинений і/або виносимий СО в рідкій суміші витрачувався при 185°С.

Приклад 3

Повторювали процес з прикладу 1, за винятком того, що в другий реактор не подавали тепло ззовні. Результати наведені в таблиці 1. Цей приклад показує, що розчинений і/або виносимий СО в рідкій суміші витрачувався без подачі тепла ззовні.

Приклад 4

Повторювали процес з прикладу 1, за винятком того, що додаткова кількість монооксиду вуглецю (що містив <2 заг.% домішок) подавали в другий реактор з витратою 35 г/ч. Результати наведені в таблиці 1. Цей приклад показує, що розчинений і/або виносимий СО в рідкій суміші і додаткова кількість СО витрачувалися при 190°С.

Приклад 5

Повторювали процес з прикладу 1, за винятком того, що додаткова кількість монооксиду вуглецю (що

UA 57705 C2

UA 57705 C2

містив <2 заг.% домішок) подавали в другий реактор з витратою 65 г/ч. Результати наведені в таблиці 1. Цей приклад показує, що розчинений і/або виносимий CO в рідкій суміші і додаткова кількість CO витрачувалися при 190°C.

Приклад 6

Повторювали процес з прикладу 1, за винятком того, що додаткова кількість монооксиду вуглецю (що містив <2 заг.% домішок) подавали в другий реактор з витратою 100 г/ч. Результати наведені в таблиці 1. Цей приклад показує, що розчинений і/або виносимий CO в рідкій суміші і додаткова кількість CO витрачувалися при 190°C.

Таблиця 1

	Прикл.1	Прикл.2	Прикл.3	Прикл.4	Прикл.5	Прикл.6
Температура другої реакційної зони, °C, середня температура	190	185	*	190	190	190
Додаткова кількість CO, що подається, г/ч	0	0	0	35	65	100
CO, перетворений в другій реакційній зоні, г/ч	63	60	51	93	112	127
Температура в першому реакторі (°C)	192,8	187.,	191,7	191,6	191,4	191,6
Надлишковий тиск в першому реакторі (бар)	30,9	28,8	29,1	29,5	29,4	29,9

*Не повідомлялася.

Приклади 7-11

Загальний надлишковий робочий тиск в первинному реакторі (1) складав 27.6 бара. Процес по другій реакційній зоні (2) проводили під надлишковим тиском 27.0 бара, використовуючи регулювальний клапан (16). Цей перепад тисків служив рушійною силою, що дозволяла переводити газ ВТ, що відходить, по лінії (15) в другу реакційну зону. Температуру в другій реакційній зоні регулювали аналогічно прикладам 4-6. Рідка реакційна суміш в першому реакторі 1 була аналогічною рідким реакційним сумішам в прикладах 1-6, тобто включала 5 ваг.% води, 7 ваг.% метилйодиду і 15 ваг.% метилацетату. Концентрація іридію і рутенію наведена в таблиці 2.

Приклад 7 аналогічний прикладу 1, однак в цьому випадку розрахунковим шляхом визначали, що кількість монооксиду вуглецю, розчиненого і/або виносимого рідкою реакційною сумішшю, що відводиться з первинного реактора (1), складала 114 г/ч. В прикладі 7 конверсія монооксиду вуглецю в другій реакційній зоні дорівнювала 91%. В прикладах 8-10 по лінії (15) в другу реакційну зону (2) спрямовували варійовані кількості газів ВТ, що відходили. Концентрація монооксиду вуглецю в цьому потоці в кожному прикладі складала приблизно 75 заг.%.

Приклад 11 був розрахований на визначення впливу подачі неочищеного монооксиду вуглецю в другу реакційну зону (2). Його потік містив 70 заг.% монооксиду вуглецю, 25 заг.% азоту і 5 заг.% водню.

Результати прикладів 7-11 наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

	Приклад7	Приклад 8	Приклад 9	Приклад 10	Приклад 11
Подача газу ВТ, що відходить,(г/ч)	0	56	19	121	0
Подача додаткової кількості (г/ч)	0	0	0	0	175
Перетворений CO (г/ч)	104	148	123	171	167
Температура в первинному реакторі (°C)	187,2	186,8	187,3	187,5	188,8
Реактор [Ir] (част./млн)	1230	1190	1180	1180	1130
Реактор [Ru] (част./млн)	1660	1550	1560	1560	1530

Формула винаходу

1. Спосіб одержання карбонової кислоти, що включає n+1 вуглецевих атомів, при здійсненні якого передбачені

(а) карбонілювання монооксидом вуглецю у першій реакційній зоні при підвищених температурі і тиску аліфатичного спирту, що містить n вуглецевих атомів, де n означає 1-10, і/або його реакційноздатного похідного з отриманням карбонової кислоти, яка містить n+1 вуглецевих атомів, у рідкій реакційній суміші, що включає одержувану карбонову кислоту, іридієвий каталізатор, алкілгалогенідний співкаталізатор, воду, ефір одержуваної карбонової кислоти та аліфатичного спирту, який відрізняється тим, що спосіб також включає

(б) відведення з першої реакційної зони щонайменше частини рідкої реакційної суміші разом з розчиненим і/або таким, що виноситься, монооксидом вуглецю і подачу щонайменше частини рідкої реакційної суміші, що відводиться, та монооксиду вуглецю в другу реакційну зону,

(в) взаємодію щонайменше 1% розчиненого і/або такого, що виноситься, монооксиду вуглецю у реакційній суміші, що відводиться, за рахунок подальшого карбонілювання при підвищених температурі і тиску у другій реакційній зоні з одержанням додаткової кількості карбонової кислоти.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що рідка реакційна суміш на стадії (а) додатково включає один або більше промоторів.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що практично всю рідку реакційну суміш разом з розчиненим і/або таким, що виноситься, монооксидом вуглецю, яка відводиться з першої реакційної зони,

UA 57705 C2

UA 57705 C2

спрямовують в другу реакційну зону.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в першій реакційній зоні монооксидом вуглецю карбонілюють метанол і/або метилацетат.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація ефіру одержуваної карбонової кислоти і аліфатичного спирту в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 3-35 мас.%.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація води в рідких реакційних сумішах в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 1-10 мас.%.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація алкілгалогеніду в рідких реакційних сумішах в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 2-16 мас.%.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація іридієвого каталізатора в рідких реакційних сумішах в першому і другому реакторах складає 100-6000 мас.част./млн в перерахунку на іридій.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рідкі реакційні суміші як промотор додатково містять один або декілька таких елементів, як рутеній і осмій.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що промотор міститься в рідких реакційних сумішах при молярному співвідношенні кожного промотору до іридію, яке складає (аж до 10):1.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що спосіб здійснюють за відсутності йодидної солі чи при її мінімальній концентрації.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що температура реакції карбонілювання в першій реакційній зоні складає 150-220°С, а надлишковий тиск складає 15-50 бар.

13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що реакційна температура в другій реакційній зоні складає 150-230°С, а надлишковий тиск складає 15-100 бар.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що тривалість перебування рідкої реакційної суміші в другій реакційній зоні складає 5-300 с.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що монооксид вуглецю вводять в другу реакційну зону в доповнення до розчиненого і/або такого, що виноситься, монооксиду вуглецю, що вводиться у цю зону.

16. Спосіб за п. 15, який відрізняється тим, що додатковим монооксидом вуглецю служить газ високого тиску, що відходить з першої реакційної зони.

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в другій реакційній зоні витрачується більше 25% монооксиду вуглецю, розчиненого і/або такого, що виноситься, в реакційній суміші, що відводиться з першої реакційної зони.

18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в другій реакційній зоні витрачується щонайменше 95% монооксиду вуглецю, розчиненого і/або такого, що виноситься, в реакційній суміші, що відводиться з першої реакційної зони.

19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що вміст монооксиду вуглецю в другій рідкій реакційній суміші, що відводиться з другої реакційної зони, знижують з метою підтримати концентрацію розчинених і/або таких, що виносяться, газів в цій суміші, які мають непрореагований такий, що виноситься, і/або розчинений, і/або такий, що додається, монооксид вуглецю, на рівні щонайменше 20 заг.%.

20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що перша і друга реакційні зони розміщені в окремих реакційних посудинах, обладнаних засобами відведення з першої реакційної посудини і подачі в другу реакційну посудину рідкої реакційної суміші, що відводиться з першої реакційної посудини разом з розчиненим і/або таким, що виноситься, монооксидом вуглецю.

21. Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що друга реакційна посудина являє собою відрізок труби поміж першою реакційною посудиною і відпарним клапаном для рідкої реакційної суміші.

22. Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що перша реакційна посудина працює в режимі заповненого рідиною реактора з осьовим змішуванням, що сполучається рідким середовищем з другою реакційною посудиною.

23. Спосіб за п. 22, який відрізняється тим, що другий реактор працює в режимі реакторної колони з ковпачковими тарілками і обмеженим осьовим змішуванням.

24. Спосіб за будь-яким з пп. 1-19, який відрізняється тим, що друга реакційна зона являє собою відносно статичну реакційну зону всередині реактора, в головному корпусі якого розміщена перша реакційна зона.

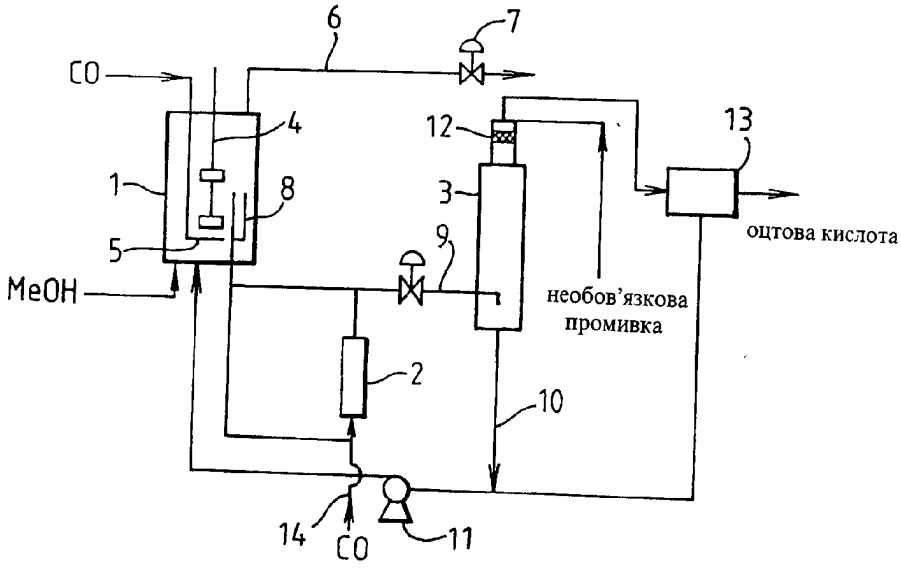
25. Спосіб за п. 24, який відрізняється тим, що реакційна посудина поділена на першу реакційну зону, що займає основну частину реакційного простору і обладнана розміщеними в ній змішувальними засобам, і другу, меншу реакційну зону, яка не має змішувальних засобів, причому ця друга реакційна зона сполучається рідким середовищем з першою реакційною зоною.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що парціальний тиск монооксиду вуглецю в першій і другій реакційних зонах незалежно один від одного складає 1-15 бар.

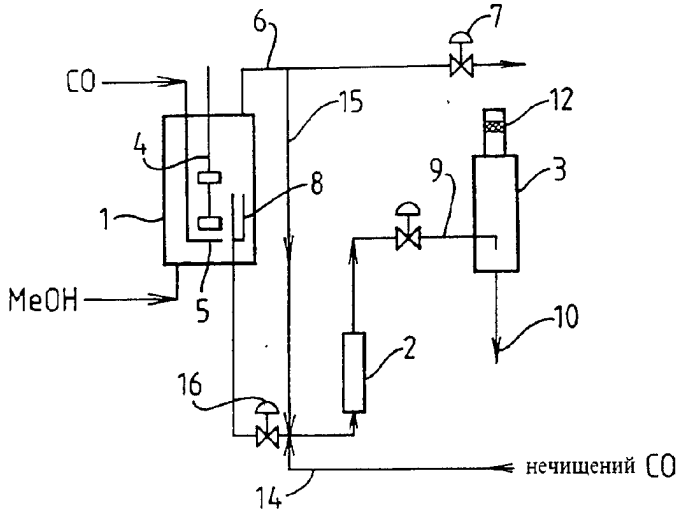
27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що одержувана карбонова кислота, являє собою оцтову кислоту.

UA 57705 C2

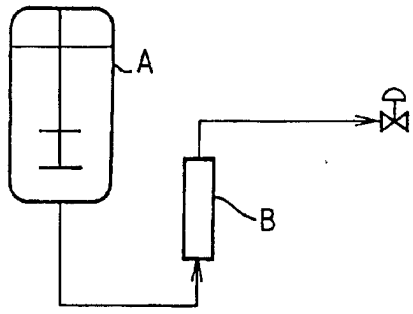
UA 57705 C2



Фіг.1



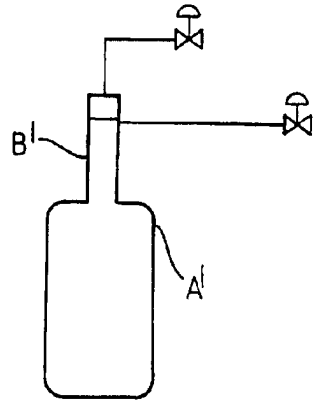
Фіг. 2



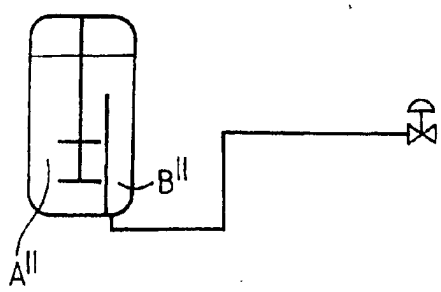
Фіг. 3

UA 57705 C2

UA 57705 C2



Фіг. 4



Фіг. 5

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 7, 15.07.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 57705 C2

UA 57705 C2