



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004137483/04, 09.04.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.04.2003(30) Конвенционный приоритет:  
20.05.2002 (пп.1-29) GB 0211560.8

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2005

(45) Опубликовано: 27.03.2008 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 0849250 A, 24.06.1998. EP 0846674  
A, 10.06.1998. RU 2155183 C1, 27.08.2000. RU  
2167850 C1, 27.05.2001.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
20.12.2004(86) Заявка РСТ:  
GB 03/01592 (09.04.2003)(87) Публикация РСТ:  
WO 03/097567 (27.11.2003)Адрес для переписки:  
101000, Москва, М.Златоустинский пер., д.10,  
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(72) Автор(ы):

МАСКЕТТ Майкл Джеймс (GB)

(73) Патентообладатель(и):

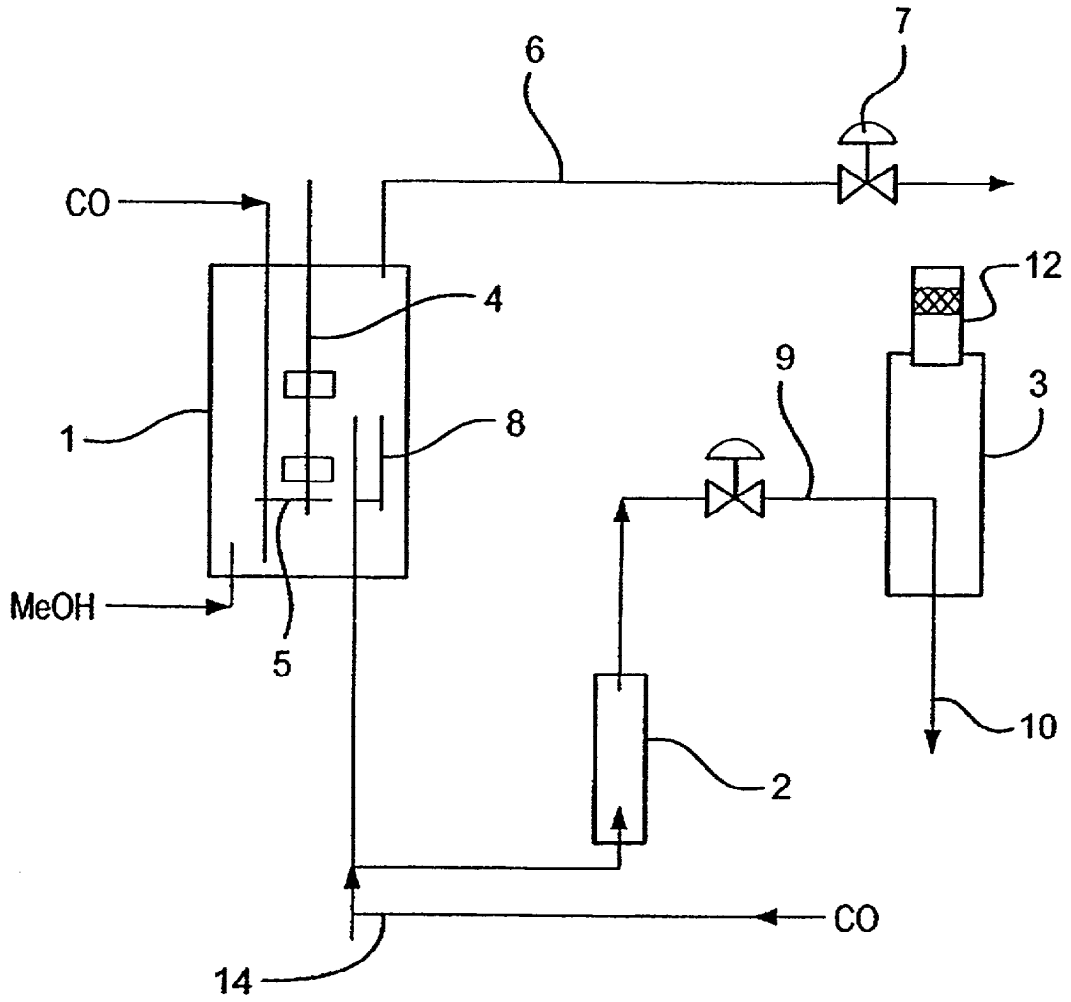
БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД (GB)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения уксусной кислоты карбонилированием метанола. Способ получения уксусной кислоты осуществляют карбонилированием метанола и/или его реакционноспособного производного в одном или нескольких реакторах в жидкой реакционной композиции, включающей иридиевый катализатор карбонилирования, рутениевый промотор, метилиодидный сокатализатор, метилацетат, уксусную кислоту и воду. Жидкую реакционную композицию из одного или нескольких реакторов направляют на одну или несколько стадий разделения однократным равновесным испарением с получением (I) паровой фракции, включающей способные конденсироваться компоненты и отходящий газ низкого давления, включающий монооксид углерода, и (II) жидкой фракции, включающей иридиевый катализатор

карбонилирования, рутениевый промотор и уксусную кислоту как растворитель. Способные конденсироваться компоненты из отходящего газа низкого давления выделяют. Концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления поддерживают в соответствии с формулой:  $Y > mX + C$ , в которой Y обозначает молярную концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления, X обозначает концентрацию в массовых частях на миллион рутения в жидкой реакционной композиции, m обозначает примерно 0,012, а C обозначает примерно -8,7. Концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления находится в интервале от 55 до 65 мольных %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции составляет до 5500 мас.част./млн. Технический результат - снижение потерь компонентов катализатора на стадии выделения уксусной



Фиг. 1

RU 2320638 C2

RU 2320638 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07C 53/08* (2006.01)*C07C 51/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004137483/04, 09.04.2003**(24) Effective date for property rights: **09.04.2003**(30) Priority:  
**20.05.2002 (cl.1-29) GB 0211560.8**(43) Application published: **20.10.2005**(45) Date of publication: **27.03.2008 Bull. 9**(85) Commencement of national phase: **20.12.2004**(86) PCT application:  
**GB 03/01592 (09.04.2003)**(87) PCT publication:  
**WO 03/097567 (27.11.2003)**Mail address:  
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., d.10,  
kv.15, "EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj**(72) Inventor(s):  
**MASKETT Majkl Dzhejms (GB)**(73) Proprietor(s):  
**BP KEMIKELZ LIMITED (GB)****(54) METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID**

(57) Abstract:

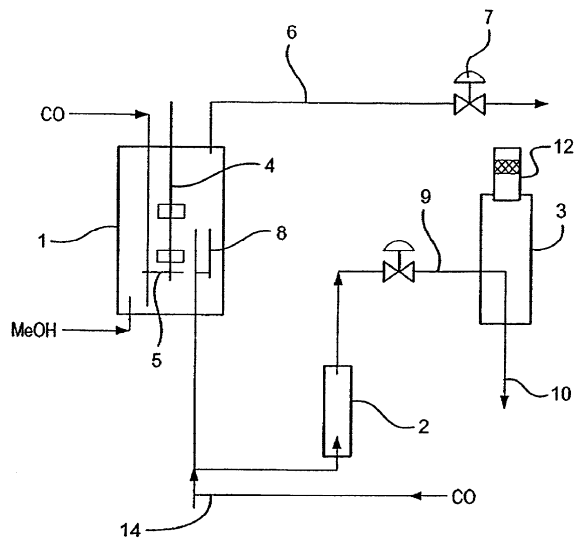
FIELD: chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to technology for synthesis of acetic acid by carbonylation of methanol. Method for synthesis of acetic acid is carried out by the carbonylation reaction of methanol and/or its reactive derivative in one or some reactors in the liquid reactive composition comprising iridium catalyst for the carbonylation reaction, ruthenium promoter, methyl iodide co-catalyst, methyl acetate, acetic acid and water. Liquid reactive composition from one or some reactors is fed for one or some separation steps by a single equilibrium evaporation to yield (I) vapor fraction containing component able to condensing and exhausting gas of low pressure containing carbon monoxide, and (II) liquid fraction containing iridium catalyst for the carbonylation reaction, ruthenium promoter and

acetic acid as a solvent. Components able for condensing are isolated from exhausting gas of low pressure. The concentration of carbon monoxide in exhausting gas is maintained according to the formula:  $Y > mX + C$  wherein Y means the molar concentration of carbon monoxide in exhausting gas of low pressure; X means the concentration of ruthenium in the liquid reactive composition as ppm; m means about 0.012, and C means about -8.7. The concentration of carbon monoxide in exhausting gas of low pressure is in the range from 55 to 65 mole%, and the concentration of ruthenium in the liquid reactive composition is up to 5500 ppm. Method provides decreasing loss of the catalyst components at step for isolation of acetic acid based on enhancing stability of the catalytic system.

EFFECT: improved method of synthesis.

29 cl, 6 tbl, 2 dwg, 34 ex



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к способу получения уксусной кислоты карбонилированием метанола, в частности к способу получения уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии иридиевого катализатора карбонилирования и рутениевого промотора.

5 Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола в присутствии иридиевого катализатора и рутениевого промотора описано, например, в US 5672743, EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249, EP-A-0849250, EP-A-0999198 и EP-A-1002785. В таких жидкофазных процессах карбонилирования получаемая уксусная кислота может быть выделена отводом жидкой композиции процесса карбонилирования из реактора карбонилирования и обработкой этой композиции на одной или нескольких стадиях 10 разделения с целью выделить получаемую уксусную кислоту и вернуть другие компоненты композиции в реактор карбонилирования.

Стабильность иридиевого катализатора карбонилирования во время стадии выделения продукта является объектом нескольких заявок на патенты, таких как, например, WO 15 96/14286 и EP-A-0616997.

US 5237097 относится к способу карбонилирования, в котором жидкий раствор продукта карбонилирования направляют в зону разделения, в которой поддерживают более низкое общее давление, чем давление в реакционной зоне, и одновременно при этом вводят газ, содержащий монооксид углерода, обуславливающий абсолютное парциальное давление до 20 30 фунтов/кв.дюйм (0,21 МПа) от общего давления в зоне разделения. Предпочтительным катализатором, содержащим металл группы VIII, является, как сказано, родий, рутений, палладий, кобальт или никель, из которых родий, кобальт и никель являются, как отмечено, особенно предпочтительными, но на примере проиллюстрирован только родий, который и составляет объект формулы изобретения.

25 EP-A-0728729 относится к способу очистки фракции карбоновой кислоты, получаемой жидкофазным карбонилированием, в котором летучие иридиевые и/или летучие сопромоторные (такие как рутениевые, осмиевые и рениевые) загрязняющие примеси превращают в нелетучие формы введением в контакт с иодидом в отсутствие монооксида углерода или при парциальном давлении монооксида углерода ниже парциального давления во время реакции карбонилирования. В заявке говорится о том, что парциальное давление монооксида углерода может составлять от 0 до 5 бар, предпочтительно ниже 0,25 бара. Проблема выпадения осадка в контуре возврата катализатора в процесс не рассматривается.

35 Было установлено, что в определенных рабочих условиях в катализируемом иридием процессе получения уксусной кислоты карбонилированием каталитическая система (т.е. иридиевый катализатор и рутениевый промотор) может осаждаться и образовывать твердое вещество. Это твердое вещество как правило представляет собой смесь катализатора и промотора и обычно обладает красной или красноватой окраской. Так, в частности, образование твердого вещества происходит, когда жидкую реакционную композицию пропускают через вторую реакционную зону, в которой по меньшей мере 1% 40 растворенного и/или захваченного монооксида углерода вступает в реакцию с образованием дополнительного количества уксусной кислоты, как это изложено в EP-A-0846674.

Таким образом, все еще сохраняется потребность в усовершенствованном способе карбонилирования, в котором уменьшаются потери промотора и/или катализатора 45 вследствие образования твердых частиц во время выделения получаемой уксусной кислоты.

Было установлено, что стабильность каталитической системы может быть улучшена и потери уменьшены сохранением определенного количества монооксида углерода во время стадии выделения уксусной кислоты и в необязательной дополнительной реакционной зоне 50 (зонах).

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается способ получения уксусной кислоты, причем этот способ включает стадии (1) карбонилирования метанола и/или его реакционноспособного производного в первой реакционной зоне

карбонилирования в жидкой реакционной композиции, включающей иридиевый катализатор карбонилирования, рутениевый промотор, метилиодидный сокатализатор, метилацетат, уксусную кислоту и воду;

5 (2) отвода жидкой реакционной композиции совместно с растворенными и/или захваченными монооксидом углерода и другими газами из указанной реакционной зоны карбонилирования;

(3) необязательного пропуска этой отводимой жидкой реакционной композиции через одну или несколько последующих реакционных зон для израсходования по меньшей мере

10 (4) пропуска упомянутой композиции со стадии (2) и необязательной стадии (3) через одну или несколько стадий разделения однократным равновесным испарением с получением (I) паровой фракции, включающей способные конденсироваться компоненты и отходящий газ низкого давления, причем эти способные конденсироваться компоненты включают получаемую уксусную кислоту, а отходящий газ низкого давления включает

15 монооксид углерода и другие газы, растворенные и/или захваченные с отводимой жидкой композицией реакции карбонилирования, и (II) жидкой фракции, включающей иридиевый катализатор карбонилирования, рутениевый промотор и уксусную кислоту как растворитель;

20 (5) выделения способных конденсироваться компонентов из отходящего газа низкого давления и

(6) возврата жидкой фракции со стадии разделения однократным равновесным испарением в первую реакционную зону карбонилирования, где концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления поддерживают в соответствии с формулой:

25  $Y > mX + C,$

в которой  $Y$  обозначает молярную концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления,  $X$  обозначает концентрацию в массовых частях на миллион рутения в жидкой реакционной композиции,  $m$  обозначает примерно 0,012, а  $C$  обозначает примерно -8,7.

30 Осуществление способа по настоящему изобретению разрешает вышеуказанную техническую проблему сохранением количества монооксида углерода в контакте с промотором выше определенного уровня. Это, как установлено, уменьшает потери промотора и/или катализатора вследствие нестабильности во время стадий выделения получаемой уксусной кислоты.

35 Не основываясь на какой-либо теории, полагают, что выпадение осадка по меньшей мере отчасти происходит благодаря образованию полимерных форм рутениевого промотора в зоне разделения однократным равновесным испарением.

Было установлено, что хотя некоторая нестабильность может быть допустимой, поскольку все выпавшие в осадок твердые частицы при возвращении в реактор

40 карбонилирования способны вновь растворяться, если нестабильность превосходит определенный уровень, скорость растворения становится меньше скорости выпадения осадка и происходит уменьшение в реакторе количества рутениевого промотора и иридиевого катализатора. Это требует добавления дополнительного количества промотора и катализатора для того, чтобы сохранить общую активность реактора.

45 Само выпавшее в осадок твердое вещество может обусловить технологические проблемы, такие как потеря материала и блокирование технологических и/или ведущих к приборам патрубков.

Первая реакционная зона может представлять собой обычную реакционную зону жидкофазного карбонилирования. Целесообразное манометрическое давление во время

50 реакции карбонилирования в первой реакционной зоне находится в интервале от 15 до 200 бар, предпочтительно от 15 до 100 бар, более предпочтительно от 15 до 50 бар и, тем не менее, еще более предпочтительно от 18 до 35 бар. Целесообразная температура реакции карбонилирования в первой реакционной зоне находится в интервале от 100 до

300°C, предпочтительно в интервале от 150 до 220°C.

В предпочтительном варианте используют две реакционные зоны, причем первую и вторую реакционные зоны размещают в отдельных реакционных сосудах со средствами для отвода из первого реакционного сосуда и подачи во второй реакционный сосуд жидкой реакционной композиции из первого реакционного сосуда совместно с растворенным и/или захваченным монооксидом углерода. Такой отдельный второй реакционный сосуд может включать секцию трубы между первым реакционным сосудом и клапаном мгновенного испарения жидкой реакционной композиции. В предпочтительном варианте эта труба заполнена жидкостью. Как правило соотношение между длиной трубы и диаметром может составлять примерно 12:1, хотя могут быть приемлемыми как более высокие, так и более низкие соотношения между длиной и диаметром.

Из первой реакционной зоны как правило отводят по меньшей мере часть жидкой реакционной композиции совместно с растворенным и/или захваченным монооксидом углерода, и по меньшей мере часть отводимой жидкости и растворенного и/или захваченного монооксида углерода направляют во вторую реакционную зону. В предпочтительном варианте во вторую реакционную зону направляют по существу всю жидкую реакционную композицию совместно с растворенным и/или захваченным монооксидом углерода, отводимыми из первой реакционной зоны.

Вторая реакционная зона может работать при реакционной температуре в интервале от 100 до 300°C, предпочтительно в интервале от 150 до 230°C. Вторая реакционная зона может работать при более высокой температуре, чем в первой реакционной зоне, причем это превышение составляет как правило до 20°C. Вторая реакционная зона может работать под манометрическим реакционным давлением в интервале от 10 до 200 бар, предпочтительно в интервале от 15 до 100 бар. В предпочтительном варианте реакционное давление во второй реакционной зоне равно или ниже реакционного давления в первой реакционной зоне. Приемлемая продолжительность пребывания жидкой реакционной композиции во второй реакционной зоне находится в интервале от 5 до 300 с, предпочтительно от 10 до 100 с.

При этом во вторую реакционную зону можно вводить монооксид углерода, в дополнение к введенному во вторую реакционную зону растворенному и/или захваченному монооксиду углерода. Такой дополнительный монооксид углерода можно объединять с первой жидкой реакционной композицией перед введением во вторую реакционную зону и/или можно отдельно направлять к одному или нескольким участкам внутри второй реакционной зоны. Такой дополнительный монооксид углерода может включать примеси, такие как, например,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ . Этот дополнительный монооксид углерода может состоять из отходящего газа высокого давления из первой реакционной зоны, благодаря чему процесс в первой реакционной зоне было бы целесообразно проводить под более высоким давлением  $CO$ , в результате чего повышается скорость потока монооксида углерода, подаваемого во вторую реакционную зону. Кроме того, это могло бы устранить потребность в обработке отходящего газа высокого давления.

Источником этого дополнительного монооксида углерода может также служить другой поток газа, содержащего монооксид углерода, такой как, например, богатый монооксидом углерода поток из другой установки.

В предпочтительном варианте во второй реакционной зоне расходуется больше 10%, более предпочтительно больше 25%, еще более предпочтительно больше 50%, например по меньшей мере 95%, растворенного и/или захваченного монооксида углерода, содержащегося в реакционной композиции, отводимой из первой реакционной зоны.

В способе по настоящему изобретению приемлемые реакционноспособные производные метанола включают ацетат, диметиловый эфир и метилиодид. В качестве реагентов в способе по настоящему изобретению можно использовать смесь метанола и его реакционноспособных производных. В качестве сореагента для простых эфирных или сложноэфирных реагентов требуется вода. В предпочтительном варианте в качестве реагентов используют метанол и/или ацетат.

Вследствие реакции с получаемой карбоновой кислотой или растворителем по меньшей мере некоторое количество метанола и/или его реакционноспособного производного обычно превращается и, следовательно, содержится в жидкой реакционной композиции в виде метилацетата. В предпочтительном варианте концентрации метилацетата в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо находятся в интервале от 1 до 70 мас.%, более предпочтительно от 2 до 50 мас.%, наиболее предпочтительно от 3 до 35 мас.%.  
5

В жидких реакционных композициях *in situ* может образовываться вода, например вследствие реакции эстерификации между метанольным реагентом и получаемой уксусной кислотой. Воду можно вводить независимо в первую и вторую реакционные зоны карбонилирования совместно или отдельно от других компонентов жидких реакционных композиций. Воду можно отделять от других компонентов реакционных композиций, отводимых из реакционных зон, и можно возвращать в процесс в регулируемых количествах для того, чтобы поддерживать в жидких реакционных композициях требуемую концентрацию воды. В предпочтительном варианте концентрации воды в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах находятся независимо в интервале от 0,1 до 20 мас.%, более предпочтительно от 1 до 15 мас.% и, тем не менее, еще более предпочтительно от 1 до 10 мас.%.  
10  
15

В предпочтительном варианте концентрация метилиодидного сокатализатора в жидких композициях реакции карбонилирования в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 1 до 20 мас.%, предпочтительнее от 2 до 16 мас.%.  
20

Иридиевый катализатор в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах может включать любое иридийсодержащее соединение, которое растворимо в жидких реакционных композициях. Иридиевый катализатор можно добавлять в жидкие реакционные композиции в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в жидких реакционных композициях или способен превращаться в растворимую форму. В предпочтительном варианте иридий можно использовать в виде свободного от хлорида соединения, такого как ацетаты, которое растворимо в одном или нескольких компонентах жидкой реакционной композиции, например в воде и/или уксусной кислоте, и, таким образом, можно вводить в реакцию в виде растворов в них. Примеры приемлемых иридийсодержащих соединений, которые можно добавлять в жидкую реакционную композицию, включают  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , металлический иридий,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат иридия,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  и гексахлор-иридий (4) кислоту  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ , предпочтительно свободные от хлорида комплексы иридия, такие как ацетаты, оксалаты и ацетоацетаты.  
25  
30  
35

Предпочтительная концентрация иридиевого катализатора в жидких реакционных композициях первой и второй реакционных зон независимо находится в интервале от 100 до 6000 мас.част./млн иридия.  
40

Жидкие реакционные композиции в первой и второй реакционных зонах дополнительно включают по меньшей мере один рутениевый промотор. Промотор может представлять собой любое рутенийсодержащее соединение, которое растворимо в жидких реакционных композициях. Рутениевый промотор можно добавлять в жидкие реакционные композиции в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в жидких реакционных композициях или способен превращаться в растворимую форму. В предпочтительном варианте рутениевое промоторное соединение можно использовать в виде свободных от хлорида соединений, таких как ацетаты, которые растворимы в одном или нескольких компонентах жидкой реакционной композиции, например в воде и/или уксусной кислоте, и, таким образом, его можно вводить в реакцию в виде его растворов.  
45

Примеры приемлемых рутенийсодержащих соединений, которые можно использовать, включают хлорид рутения(III), тригидрат хлорида рутения(III), хлорид рутения(IV), бромид рутения(III), иодид рутения(III), металлический рутений, оксиды рутения, формиат рутения(III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$ , тетра(ацето)хлоррутеней(II, III), ацетат  
50



рутения(III), пропионат рутения(III), бутират рутения(III), пентакарбонил рутения, трирутенийдодекакарбонил и смешанные галокарбонилы рутения, такие как димер дихлортрикарбонилрутения(II), димер дибромтрикарбонилрутения(II) и другие рутенийорганические комплексы, такие как тетрахлорбис-(4-цимен)дирутений(II),  
5 тетрахлорбис-(бензол)дирутений(II), полимер дихлор(циклоокта-1,5-диен)рутения(II) и трис-(ацетилацетонат)рутений(III).

В предпочтительном варианте рутенийсодержащие соединения свободны от примесей, которые создают или образуют *in situ* ионогенные иодиды, которые способны ингибировать реакцию, например соли щелочных или щелочноземельных металлов, или других  
10 металлов.

В предпочтительном варианте рутениевый промотор содержится в эффективном количестве до предела его растворимости в жидких реакционных композициях и/или любых жидких технологических потоках, возвращаемых в реакционные зоны карбонилирования со стадии выделения уксусной кислоты. В целесообразном варианте рутениевый промотор  
15 содержится в жидких реакционных композициях при молярном соотношении между каждым рутениевым промотором и иридием в интервале [от 0,1 до 100]:1, предпочтительно [больше 0,5]:1, более предпочтительно [больше 1]:1 и предпочтительно [до 20]:1, а еще более предпочтительно [до 15]:1 и, тем не менее, более предпочтительно [до 10]:1.

Концентрация рутениевого промотора в жидких реакционных композициях в каждой из  
20 первой и второй реакционных зон независимо составляет меньше 6000 част./млн. Приемлемая концентрация промотора составляет от 400 до 5000 част./млн., в частности от 2000 до 4000 част./млн.

Хотя обычно в предпочтительном варианте процесс проводят при практическом  
отсутствии добавленной иодидной соли, т.е. соли, образующей или диссоциирующей с  
25 образованием иодидного иона, в некоторых условиях присутствие такой соли допустимо. Соответственно, в жидкой реакционной композиции следует поддерживать минимальную концентрацию или исключать ионогенные загрязняющие примеси, такие как, например, (а) корродирующие металлы, в частности никель, железо и хром, и (б) фосфины, азотсодержащие соединения или лиганды, которые способны к кватернизации *in situ*,  
30 поскольку они в общем способны оказывать нежелательное влияние на протекание реакции вследствие образования в жидкой реакционной композиции ионов  $I^-$ , которые оказывают нежелательное воздействие на скорость реакции. Некоторые загрязняющие примеси от коррозии металлов, например таких, как молибден, оказываются, как было установлено, менее восприимчивыми к выделению ионов  $I^-$ . Концентрацию корродирующих  
35 металлов, которые оказывают негативное влияние на скорость протекания реакции, можно свести к минимальной применением приемлемых, стойких к коррозии конструкционных материалов. Подобным же образом необходимо поддерживать минимальную концентрацию таких загрязняющих примесей, как иодиды щелочных металлов, например иодида лития. Концентрацию корродирующих металлов и других ионогенных примесей  
40 можно уменьшать с использованием слоя ионообменной смолы, приемлемой для обработки реакционной композиции, или, что предпочтительнее, возвращаемого в процесс потока с катализатором. Такой способ описан в US 4007130. В предпочтительном варианте содержание ионогенных загрязняющих примесей поддерживают на уровне ниже концентрации, при которой они обусловили бы выделение в жидкой реакционной  
45 композиции меньше 500 част./млн.  $I^-$ , предпочтительно менее 250 част./млн.  $I^-$ , более предпочтительно меньше 50 част./млн.

Моноксид углерода как реагент для реакций карбонилирования может быть практически чистым или может включать инертные примеси, такие как диоксид углерода, метан, азот,  
50 благородные газы, вода и парафиновые  $C_1$ - $C_4$ углеводороды. В предпочтительном варианте концентрацию водорода, содержащегося в моноксиде углерода и образующегося *in situ* вследствие реакции конверсии водяного газа, поддерживают на низком уровне, например при парциальном давлении ниже 1 бар, поскольку его присутствие может привести к образованию продуктов гидрогенизации. Целесообразное парциальное давление

монооксида углерода в первой и второй реакционных зонах находится независимо в интервале от 1 до 70 бар, предпочтительно от 1 до 35 бар, а более предпочтительно от 1 до 15 бар.

Получаемую карбоновую кислоту можно рекуперировать из второй реакционной зоны и  
5 необязательно вместе с продуктом из первой реакционной зоны или отдельно от него выделять путем однократного равновесного испарения. В процессе отделения однократным равновесным испарением жидкую реакционную композицию направляют в зону однократного равновесного испарения через клапан мгновенного испарения. Зона  
10 разделения однократным равновесным испарением может представлять собой сосуд для адиабатического однократного равновесного испарения или может быть снабжена дополнительным нагревательным средством. В зоне разделения однократным равновесным испарением жидкую фракцию, включающую большую часть иридиевого катализатора и большую часть рутениевого промотора, отделяют от паровой фракции,  
15 содержащей уксусную кислоту, карбонилируемый реагент, воду, метилиодидный сокатализатор карбонилирования и неконденсирующиеся газы, такие как азот, монооксид углерода, водород и диоксид углерода, причем эту жидкую фракцию возвращают в первую реакционную зону, а паровую фракцию направляют в одну или несколько дистилляционных зон. В первой дистилляционной зоне получаемую уксусную кислоту отделяют от легких компонентов (метилиодид и метилацетат). Эти легкие компоненты удаляют в виде  
20 головного погона и возвращают в первую и/или вторую реакционные зоны. Также в виде головного погона удаляют отходящий газ низкого давления, включающий неконденсирующиеся газы, такие как азот, монооксид углерода, водород и диоксид углерода. Такой поток отходящего газа низкого давления можно пропускать через секцию обработки отходящего газа для удаления способных конденсироваться материалов, таких  
25 как метилиодид, например перед сбросом в атмосферу через факел.

В соответствии с настоящим изобретением концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления должна превышать концентрацию, определенную по концентрации рутения в соответствии с формулой  $Y > mX + C$ .

Целесообразная концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления  
30 составляет по меньшей мере 30 мольных %, в частности от 30 до 60 мольных %, например от 30 до 40 мольных %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 3000 мас.част./млн.

В предпочтительном варианте концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 50 мольных %, предпочтительно в  
35 интервале от 50 до 60 мольных %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 6000 мас.част./млн.

В более предпочтительном варианте концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 55 мольных %, в частности в  
40 интервале от 55 до 65 мольных %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 5500 мас.част./млн.

Уксусную кислоту, получаемую по способу в соответствии с настоящим изобретением, можно дополнительно очищать по обычным способам, например дополнительной  
дистилляцией для удаления примесей, таких как вода, непрореагировавший карбонилируемый реагент и/или его сложноэфирное производное и более высококипящие  
45 побочные продукты.

В предпочтительном варианте способ по настоящему изобретению осуществляют в виде непрерывного процесса.

Настоящее изобретение далее проиллюстрировано только на примерах и со ссылкой на следующие примеры и фиг.1 и 2. На фиг.1 приведена принципиальная схема установки,  
50 применяемой в примерах. На фиг.2 приведен график влияния концентраций монооксида углерода и рутения на выпадение в осадок твердых частиц.

Эксперимент А и примеры/эксперименты 1-18.

Применяли установку, представленную на фиг.1. Если обратиться к фиг.1, установка

включала первый реактор (1) карбонилирования с мешалкой, второй реактор (2) карбонилирования, сосуд (3) для однократного равновесного испарения и дистилляционную колонну (не показана).

5 Метанол технического сорта, который используют для промывки отходящего газа, карбонилировали в 6-литровом первом реакторе (1) в присутствии иридиевого катализатора карбонилирования и рутениевого промотора под манометрическим давлением 27,6 бара ( $2,76 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>) и при температуре 190°C. Первый реактор (1) оборудовали пропеллерной мешалкой (4) и отбойной клетью (не показана) для гарантии  
10 гомогенного смешения жидких и газообразных реагентов. Из толстостенных бутылок монооксид углерода подавали в первый реактор (1) через барботер (5), закрепленный под мешалкой (4). С целью свести к минимуму доступ железа в первый реактор (1) монооксид углерода пропускали через угольный фильтр (не показан). Рубашка (не показана), в которой циркулировало горячее масло, давала возможность поддерживать постоянную  
15 реакционную температуру реакционной жидкости в первом реакторе (1). В качестве меры скорости образования твердых частиц использовали скорость засорения в ячейке для ближней ИК-области спектра, размещенной на контуре для отбора проб реактора. Он работал при 90°C и размещался на выпускном приспособлении реактора (линия однократного равновесного испарения) непосредственно перед клапаном мгновенного испарения. Засорение определяли в единицах поглощения/день.

20 Для удаления инертных компонентов отходящий газ высокого давления отводили из первого реактора (1) по линии (6). Его пропускали через холодильник (не показан) с последующим снижением давления при прохождении через клапан (7) и с последующей подачей в промывочную систему. Жидкую реакционную композицию отводили из первого реактора (1) вниз по вертикальному стояку (8) и по линии (9) направляли в сосуд (3)  
25 для однократного равновесного испарения с регулированием уровня в реакторе. В сосуде (3) для однократного равновесного испарения жидкую реакционную композицию подвергали мгновенному испарению с понижением манометрического давления до 1,48 бара ( $1,48 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>). Образовавшуюся смесь пара и жидкости разделяли, богатую катализатором жидкость возвращали в первый реактор (1) по линии (10) через насос (не  
30 показан), а пар пропускали через каплеотбойник (12), а затем в виде пара подавали непосредственно в дистилляционную колонну (не показана).

Пространство второго реактора (2) сообщалось с линией (9) однократного равновесного испарения, он был оборудован стопорными клапанами, вследствие чего поток, выходящий  
35 из первого реактора (1), либо направляли непосредственно к клапану мгновенного испарения, либо непосредственно через второй реактор (2) к клапану мгновенного испарения. Второй реактор (2) представлял собой трубку диаметром 2,5 см, длиной 30 см и совместно с соответствующими трубопроводами обладал объемом либо приблизительно 4%, либо 8% от объема первого реактора (1). Эта трубка была размещена параллельно  
40 линии (9) однократного равновесного испарения и снабжена средством подачи дополнительного количества монооксида углерода по линии 14. Второй реактор (2) работал под таким же давлением, как и первый реактор (1).

Пар из каплеотбойника (12), поступавший в дистилляционную колонну (не показана), где водную уксусную кислоту отделяли от пара через боковое средство для отвода (не  
45 показано) дистилляционной колонны (не показана), дополнительно очищали и сушили в системе очистки (не показана), а отходящий газ низкого давления, включавший монооксид углерода, направляли в скруббер (не показан), после чего сжигали в факеле.

#### Эксперимент А

С применением установки и способа, описанных со ссылкой на фиг.1, где поток, выходящий из первого реактора (1), направляли непосредственно к клапану мгновенного  
50 испарения (т.е. второго реактора не применяли), метанол карбонилировали в первом реакторе (1) при 190°C и под общим манометрическим давлением 27,6 бара ( $2,76 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>). Жидкую реакционную композицию отводили из первого реактора (1) по линии (9). Жидкая реакционная композиция в первом реакторе (1) включала

приблизительно 7 мас.% метилиодида, приблизительно 10 мас.% метилацетата, приблизительно 4 мас.% воды, приблизительно 79 мас.% уксусной кислоты, 1450 част./млн. иридия и 4450 част./млн. рутения. Эту жидкую реакционную композицию из первого реактора (1) направляли в сосуд (3) для разделения однократным равновесным испарением, работавший под манометрическим давлением 1,48 бара ( $1,48 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>). Скорость засорения определяли с использованием данных анализа в ближней ИК-области спектра, как это изложено выше, результаты представлены в таблице 2.

#### Пример 1

С применением установки и способа, описанных со ссылкой на фиг.1, метанол карбонилировали в первом реакторе (1) при 190°C и под общим манометрическим давлением 27,6 бара ( $2,76 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>). Жидкую реакционную композицию отводили из первого реактора (1) по линии (9). Жидкая реакционная композиция в первом реакторе (1) включала приблизительно 7 мас.% метилиодида, 11 мас.% метилацетата, 4 мас.% воды, приблизит. 78 мас.% уксусной кислоты, 1520 част./млн. иридия и 4410 част./млн. рутения. Затем жидкую реакционную композицию, отведенную из первого реактора (1), направляли во второй реактор (2). Эту жидкую реакционную композицию дополнительно карбонилировали во втором реакторе (2) при средней температуре 190°C и под общим манометрическим давлением 27,6 бара ( $2,76 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup>) с продолжительностью пребывания 40-50 с.

Жидкую реакционную композицию из второго реактора (2) направляли в сосуд (3) для разделения однократным равновесным испарением, работавший под манометрическим давлением 1,48 бара ( $1,48 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>). Скорость засорения определяли с использованием данных анализа в ближней ИК-области спектра так, как это изложено выше, результаты представлены в таблице 2.

#### Примеры 2-4

Эксперимент примера 1 повторяли при рабочих условиях, представленных в таблице 1. Концентрации рутения и монооксида углерода в отходящем газе низкого давления варьировали так, как представлено в таблице 2.

#### Эксперименты 5-18

Процесс примера 1 повторяли при рабочих условиях, представленных в таблице 1, за исключением того, что либо концентрация рутения превышала 6000 част./млн., либо концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления была ниже 50 мольных %. Концентрации рутения и монооксида углерода в отходящем газе низкого давления представлены в таблице 2.

Таблица 1

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

Таблица 2

	[Ru] част./млн	Скорость карбонилирования, молей/л/ч	Абсол. парц. давлен. CO, бар	Отходящий газ н.д. [CO] мольных %	Скорость засорения, ед. поглощ./день	2-й реактор, темп. на выходе	
5	Эксперимент А	4450	22,0	8,3	48	0,01	-
	Пример 1	4430	24,2	7,8	56	0,01	192,7
	Пример 2	4300	23,6	9,5	63	0,01	194,0
	Пример 3	3370	26,2	11,5	57	0,01	195,9
	Пример 4	4920	27,2	11,8	57	0,00	188,5
10	Эксперимент 5	4410	25,2	8,2	32	0,11	
	Эксперимент 6	4220	23,9	8,2	45	0,11	193,5
	Эксперимент 7	4270	28,9	9,7	45	0,20	195,4
	Эксперимент 8	3230	26,8	11,2	42	0,06	196,3
	Эксперимент 9	3220	24,9	10,7	31	0,08	195,7
	Эксперимент 10	3210	24,4	10,2	23	0,06	194,6
15	Эксперимент 11	2980	23,5	9,9	13	0,15	193,0
	Эксперимент 12	6210	28,9	9,8	55	0,02	196,0
	Эксперимент 13	6110	30,1	10,1	47	0,22	196,2
	Эксперимент 14	5750	29,2	10,3	39	0,42	195,6
	Эксперимент 15	4830	27,4	11,7	42	0,02	189,3
	Эксперимент 16	2430	25,3	9,7	18	0,05	
20	Эксперимент 17	2490	24,6	6,2	7	0,30	
	Эксперимент 18	2880	17,7	8,1	10	0,08	

Из оценки результатов примеров 1-4 и экспериментов 5-18 очевидно, что когда концентрация рутениевого промотора ниже 6000 част./млн., а концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 50 мольных %, выпадения осадка (засорения) фактически не происходит. Кроме того, очевидно, что степень осаждения находится в соответствии с осаждением, происходящим в отсутствие второго реактора. Когда концентрации рутениевого промотора и монооксида углерода в отходящем газе низкого давления выходят за пределы этих диапазонов, скорость выпадения осадка твердых частиц (засорения) оказывается значительной.

Примеры 19-22, эксперимент 23

Эксперимент примера 1 повторяли при рабочих условиях, представленных в таблице 3. Концентрации рутения и монооксида углерода в отходящем газе низкого давления варьировали так, как представлено в таблице 4.

Таблица 3								
	[H <sub>2</sub> O] мас. %	[MeI] мас. %	[MeOAc] мас. %	[Ir] част. /млн	[Ru] част./млн	2-й реактор подача CO, г/ч	2-й реактор об. %	
35	Пример 19	5,3	7,0	12,9	1370	4160	-	-
	Пример 20	4,9	6,2	12,5	1750	3980	0	4
	Пример 21	5,0	6,9	12,8	1270	3790	0	4
	Пример 22	4,8	6,7	13,0	1180	3490	-	-
	Эксперимент 23	5,0	6,8	12,6	1750	3850	0	4

Таблица 4						
	[Ru] част./млн	Скорость карбонилирования, молей/л/ч	Абсол. парц. давлен. CO, бар	Отходящий газ н.д. [CO] мольных %	Скорость засорения, ед. поглощ./день	
40	Пример 19	4160	20,2	9,3	60	0,000
	Пример 20	3980	22,3	9,4	37	-0,001
	Пример 21	3790	19,9	9,9	44	0,003
45	Пример 22	3490	18,8	9,4	59	-0,001
	Эксперимент 23	3850	22,1	9,0	30	-0,001

Примеры 24-26 и эксперименты 27-34

Процесс примера 1 повторяли при рабочих условиях, представленных в таблице 5.

Концентрации рутения и монооксида углерода в отходящем газе низкого давления варьировали так, как представлено в таблице 6. Скорость засорения определяли по накоплению твердого вещества на фильтре, размещенном в линии возврата катализатора.

Таблица 5

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

Таблица 6						
	[Ru] част./млн	Скорость карбонилирования, молей/л/ч	Абсол. парц. давлен. CO, бар	Отходящий газ н.д. [CO] мольных %	Скорость засорения, г/ч	
Пример 24	3440	22,1	9,5	57	0,0038	
Пример 25	3220	21,3	9,3	52	0,0034	
Пример 26	3370	21,0	9,8	35	0,0037	
Эксперимент 27	3650	21,5	9,3	45	0,0088	
Эксперимент 28	3380	20,9	9,6	27	0,0043	
Эксперимент 29	3380	20,2	9,9	12	0,0063	
Эксперимент 30	4360	21,5	9,2	43	0,0112	
Эксперимент 31	5130	22,6	9,9	42	0,0123	
Эксперимент 32	4910	22,6	8,2	43	0,0116	
Эксперимент 33	5780	21,9	9,0	40	0,0090	
Эксперимент 34	6260	23,9	9,9	41	0,0143	

При сопоставлении результатов примеров 24-26 с результатами экспериментов 27-34 в таблице 6 можно четко видеть, что когда концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления поддерживают в соответствии с формулой:

$$Y > mX + C,$$

в которой Y обозначает молярную концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления, X обозначает концентрацию рутения в массовых частях на миллион в жидкой реакционной композиции, m обозначает примерно 0,012, а C обозначает примерно -8,7, скорость засорения заметно уменьшается.

На фиг.2 графически проиллюстрирована взаимосвязь между концентрацией монооксида углерода в отходящем газе низкого давления, концентрацией рутения и образованием твердых частиц. Приведенные на графике точки являются результатами, достигнутыми в примерах и экспериментах, представленными в вышеприведенных таблицах 1-6. По данным графика осуществляли корреляцию (пунктирная линия), которая указывает на то, что когда концентрацию монооксида углерода Y в отходящем газе низкого давления поддерживают в соответствии с формулой:

$$Y > mX + C,$$

в которой Y обозначает молярную концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления, X обозначает концентрацию рутения в массовых частях на миллион в жидкой реакционной композиции, m обозначает примерно 0,012, а C обозначает примерно -8,7, образование твердых частиц ослабляется. Когда скорость засорения превышает 0,01 ед.погл./день или 0,004 г/ч, полагают, что происходит образование твердых частиц.

#### Формула изобретения

1. Способ получения уксусной кислоты, заключающийся в том, что осуществляют

(1) карбонилирование метанола и/или его реакционноспособного производного в первой реакционной зоне карбонилирования в жидкой реакционной композиции, включающей иридиевый катализатор карбонилирования, рутениевый промотор, метилиодидный сокатализатор, метилацетат, уксусную кислоту и воду;

5 (2) отвод жидкой реакционной композиции вместе с растворенными и/или захваченными монооксидом углерода и другими газами из указанной реакционной зоны карбонилирования;

(3) необязательное пропускание этой отводимой жидкой реакционной композиции через одну или несколько последующих реакционных зон для израсходования по меньшей мере части растворенного и/или захваченного монооксида углерода;

10 (4) пропускание упомянутой композиции со стадии (2) и необязательной стадии (3) через одну или несколько стадий разделения однократным равновесным испарением с получением (I) паровой фракции, включающей способные конденсироваться компоненты и отходящий газ низкого давления, причем эти способные конденсироваться компоненты включают получаемую уксусную кислоту, а отходящий газ низкого давления включает  
15 монооксид углерода и другие газы, растворенные и/или захваченные с отводимой жидкой композицией реакции карбонилирования, и (II) жидкой фракции, включающей иридиевый катализатор карбонилирования, рутениевый промотор и уксусную кислоту как растворитель;

(5) выделение способных конденсироваться компонентов из отходящего газа низкого  
20 давления и

(6) возврат жидкой фракции со стадии разделения однократным равновесным испарением в первую реакционную зону карбонилирования, где концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления поддерживают в соответствии с формулой

25  $Y > mX + C$ ,

в которой  $Y$  обозначает молярную концентрацию монооксида углерода в отходящем газе низкого давления,  $X$  обозначает концентрацию в массовых частях на миллион рутения в жидкой реакционной композиции,  $m$  обозначает примерно 0,012, а  $C$  обозначает примерно 8,7.

30 2. Способ по п.1, в котором жидкую реакционную композицию вместе с растворенным и/или захваченным монооксидом углерода, отводимые из первой реакционной зоны, пропускают через вторую реакционную зону.

35 3. Способ по п.2, в котором по существу всю жидкую реакционную композицию вместе с растворенным и/или захваченным монооксидом углерода, отводимые из первой реакционной зоны, направляют во вторую реакционную зону.

4. Способ по п.2, в котором в дополнение к введенному во вторую реакционную зону растворенному и/или захваченному монооксиду углерода во вторую реакционную зону вводят монооксид углерода.

40 5. Способ по п.4, в котором перед введением во вторую реакционную зону дополнительный монооксид углерода объединяют с первой жидкой реакционной композицией и/или направляют отдельно к одному или нескольким участкам внутри второй реакционной зоны.

6. Способ по п.4 или 5, в котором дополнительный монооксид углерода содержит примеси.

45 7. Способ по одному из пп.4 или 5, в котором дополнительный монооксид углерода включает отходящий газ высокого давления из первой реакционной зоны.

8. Способ по одному из пп.4 или 5, в котором дополнительный монооксид углерода включает газовый поток, содержащий монооксид углерода.

50 9. Способ по п.2, в котором больше 10% растворенного и/или захваченного монооксида углерода в жидкой реакционной композиции, отводимой из первой реакционной зоны, расходуется во второй реакционной зоне.

10. Способ по п.2, в котором больше 25% растворенного и/или захваченного монооксида углерода в жидкой реакционной композиции, отводимой из первой реакционной зоны,

расходуется во второй реакционной зоне.

11. Способ по п.2, в котором больше 50% растворенного и/или захваченного монооксида углерода в жидкой реакционной композиции, отводимой из первой реакционной зоны, расходуется во второй реакционной зоне.

5 12. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором метанол и/или метилацетат карбонилируют монооксидом углерода в первой реакционной зоне.

13. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация метилацетата в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 1 до 70 мас. %.

10 14. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация воды в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 0,1 до 20 мас. %.

15 15. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация метилиодидного сокатализатора в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо составляет от 1 до 20 мас. %.

16. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация иридиевого катализатора карбонилирования в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 100 до 6000 част./млн.

20 17. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором рутениевый промотор содержится в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах при молярном соотношении между каждым рутениевым промотором: иридием в интервале [от 0,1 до 100]:1.

25 18. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором рутениевый промотор содержится в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах при молярном соотношении между каждым рутениевым промотором: иридием в интервале [до 10]:1.

19. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация рутения в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо находится ниже 6000 част./млн.

30 20. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация рутения в жидких реакционных композициях в первой и второй реакционных зонах независимо составляет от 400 до 5000 част./млн.

21. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором парциальное давление монооксида углерода в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 1 до 70 бар.

35 22. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором парциальное давление монооксида углерода в первой и второй реакционных зонах независимо находится в интервале от 1 до 15 бар.

40 23. Способ по одному из пп.1 или 2, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 30 мол. %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 3000 мас.част./млн.

24. Способ по п.23, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет от 30 до 40 мол. %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 3000 мас.част./млн.

45 25. Способ по п.2, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 50 мол. %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 6000 мас.част./млн.

26. Способ по п.25, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет от 50 до 60 мол. %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 6000 мас.част./млн.

50 27. Способ по п.2, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе низкого давления составляет по меньшей мере 55 мол. %, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 5500 мас.част./млн.

28. Способ по п.27, в котором концентрация монооксида углерода в отходящем газе



низкого давления находится в интервале от 55 до 65 мол.%, а концентрация рутения в жидкой реакционной композиции равна до 5500 мас.част./млн.

29. Способ по п.2, в котором процесс проводят как непрерывный процесс.

5

10

15

20

25

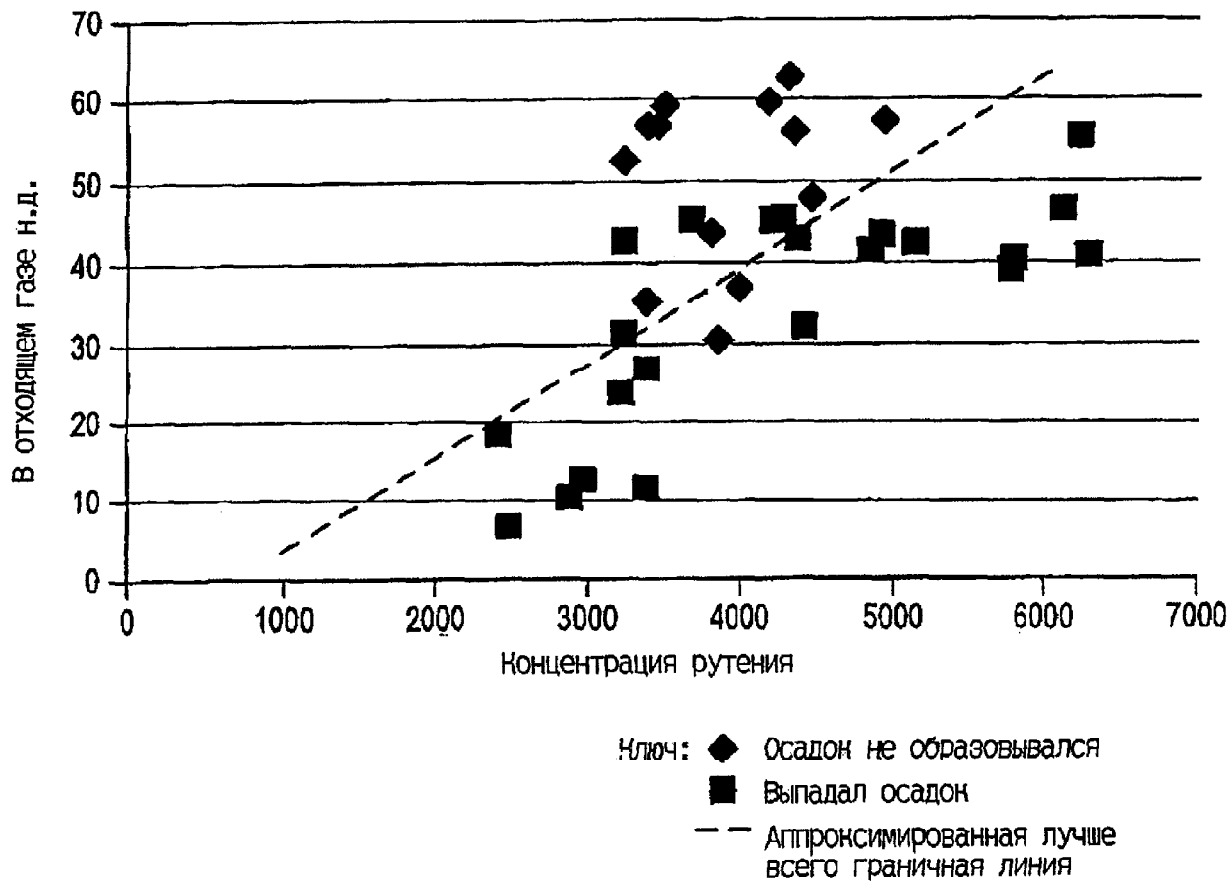
30

35

40

45

50



ФИГ. 2