



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 087** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 51/10, 53/08, 69/14, B 01 J 23/46**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001134617/04, 21.06.2000
(24) Дата начала действия патента: 21.06.2000
(30) Приоритет: 22.06.1999 FR 9907916
(43) Дата публикации заявки: 10.08.2003
(46) Дата публикации: 27.08.2004
(56) Ссылки: WO 96/14286 A1, 17.05.1996. RU 2118310 C1, 27.08.1998. FR 2746795 A1, 03.10.1997. WO 98/22420 A1, 28.05.1998. RU 2065850 C1, 27.08.1996.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 22.01.2002
(86) Заявка РСТ: FR 00/01706 (21.06.2000)
(87) Публикация РСТ: WO 00/78700 (28.12.2000)
(98) Адрес для переписки: 191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", пат.пов. В.М.Рыбакову

(72) Изобретатель: ТИБО Даниэль (FR), ПАТУА Карл (FR), ЛЕЙЕЛЛОН Лиз (FR), МАРШО Даниэль (FR)
(73) Патентообладатель: АСЕТЕКС ХИМИ (FR)
(74) Патентный поверенный: Рыбаков Владимир Моисеевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И/ИЛИ МЕТИЛАЦЕТАТА И СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И/ИЛИ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И/ИЛИ МЕТИЛАЦЕТАТА

(57) Изобретение относится к способу получения уксусной кислоты и/или метилацетата, в жидкой фазе, в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, и к способу повышения стабильности и срока службы используемого катализатора. На первом этапе в условиях карбонилирования метанола протекает реакция изомеризация метилформиата с образованием уксусной кислоты и/или метилацетата. Каталитическая система включает по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия. На втором этапе, называемом этапом мгновенного испарения, осуществляют частичное испарение полученной на первом этапе реакционной

среды в сепараторе. В выходящей из сепаратора неиспаренной жидкой фракции поддерживают общее содержание муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1 мас.%, предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.%, по отношению к этой жидкой фракции. Изобретение позволяет получать уксусную кислоту и/или метилацетат при повышенной стабильности каталитической системы, даже при низких величинах содержания воды и чрезвычайно низких величинах давления монооксида углерода в реакционной зоне. Технический результат - увеличение стабильности и активности каталитической системы за счет предотвращения ее дезактивации в зоне реакции. 2 н. и 19 з.п. ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 235 087** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 51/10, 53/08, 69/14, B**
01 J 23/46

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001134617/04, 21.06.2000
(24) Effective date for property rights: 21.06.2000
(30) Priority: 22.06.1999 FR 9907916
(43) Application published: 10.08.2003
(46) Date of publication: 27.08.2004
(85) Commencement of national phase: 22.01.2002
(86) PCT application:
FR 00/01706 (21.06.2000)
(87) PCT publication:
WO 00/78700 (28.12.2000)
(98) Mail address:
191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230,
"ARS-PATENT", pat.pov. V.M.Rybakovu

(72) Inventor: TIBO Daniehl' (FR),
PATUA Karl (FR), LEJELLON Liz (FR), MARShO
Daniehl' (FR)
(73) Proprietor:
ASETEKS KhIMI (FR)
(74) Representative:
Rybakov Vladimir Moiseevich

(54) **METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE AND METHOD FOR IMPROVING STABILITY AND/OR PREVENTION OF DEACTIVATION OF CATALYST IN PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE**

(57) Abstract:
FIELD: organic chemistry, chemical technology, catalysts.

SUBSTANCE: invention relate to a method for preparing acetic acid and/or methyl acetate in liquid phase in the presence of carbon monoxide and catalytic system and to a method for enhancing stability and working life of catalyst used. On the first step under conditions of methanol carbonylation the isomerization reaction of methyl formate is carried out to yield acetic acid and/or methyl acetate. Catalytic system comprises at least one halogenated promoter and at least one iridium-base catalytic compound. On the second step named as step of instantaneous evaporation partial evaporation of reaction medium prepared on the first step is carried out in a

separator. The total content of formic acid and methyl formate in non-evaporated liquid phase removing from separator is maintained at the level 1 wt.-% but preferably at the level from 1 to 50 wt.-%, and more preferably at the level from 1 to 30 wt.-% with respect to this liquid fraction. Invention provides preparing acetic acid and/or methyl acetate in the enhanced stability of catalytic system being even at low values of water content and extremely low values of carbon monoxide pressure in reaction zone. Invention provides enhancing stability and activity of catalytic system due to prevention of its deactivation in the reaction zone.

EFFECT: improved preparing method.
22 cl, 3 tbl, 11 ex

RU 2 235 087 C2

RU ? 2 3 5 0 8 7 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора в способах получения уксусной кислоты и/или метилацетата, а также к полному способу получения уксусной кислоты и/или метилацетата, включающему в себя данный способ.

Более конкретно, предметом настоящего изобретения является усовершенствованный способ, который позволяет улучшить стабильность и/или предотвратить дезактивацию катализатора при осуществлении способов получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством изомеризации метилформиата и, в необходимых случаях, посредством карбонилирования метанола, в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно соединение на основе иридия.

Изобретение относится также к особым условиям, в которых указанный способ стабилизации применим особенно выгодным образом.

Уровень техники

В промышленном производстве известны и используются различные способы получения уксусной кислоты, в том числе способ, основанный на реакции карбонилирования метанола в жидкой фазе под давлением, создаваемым с помощью монооксида углерода, который является одним из реагентов, в присутствии гомогенной каталитической системы. Другой подход к получению уксусной кислоты заключается в изомеризации метилформиата. Эта реакция обычно осуществляется в присутствии каталитической системы в гомогенной фазе. И, наконец, согласно еще одному способу производят одновременно карбонилирование метанола и изомеризацию метилформиата.

Сам по себе способ карбонилирования с применением родия широко известен в промышленном производстве и является предметом многих печатных работ и изобретений, таких как раскрытые в патентах США №3769329 и №3813428.

В европейских патентных документах №№618183, 618184 и 785919, 759022 описан способ карбонилирования в присутствии каталитической системы на основе иридия, которая при необходимости дополнительно содержит родий.

Промышленно применяемый способ карбонилирования с применением иридия и рутения описан в европейском патентном документе №643034.

Сравнительно недавно в патентном документе Франции №2746794 и в международной заявке WO 97/35829 был предложен новый подход, в котором предусматривается реакция изомеризации метилформиата в присутствии иридия.

Параллельно в патентном документе Франции №2746795 и в международной заявке WO 97/35828 был предложен способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством одновременного осуществления реакции изомеризации метилформиата и реакции карбонилирования метанола.

Эти различные способы производства уксусной кислоты обычно осуществляются непрерывно в установках, которые содержат три основные зоны. Первая зона соответствует реакционной зоне и содержит реактор под давлением, в котором осуществляется карбонилирование и/или изомеризация в жидкой фазе. Вторая зона является зоной отделения образованной кислоты. Эта операция осуществляется посредством частичного испарения реакционной смеси в выпарном аппарате мгновенного действия, который далее для краткости именуется испаритель и в котором поддерживается давление ниже, чем в реакторе. Испаренная часть затем направляется в третью зону, где производится очистка полученной уксусной кислоты. Эта зона содержит различные дистилляционные колонны, в которых полученную уксусную кислоту отделяют от воды, реактивов и субпродуктов. Остальная часть смеси в жидкой форме на выходе из зоны выпаривания содержит катализатор и направляется системой рециркуляции обратно в реактор.

Специалистам в данной области известно, что в установках для получения уксусной кислоты и/или метилформиата вторая зона обычно является местом, где может происходить дезактивация и/или испарение катализатора независимо от того, какой из описанных выше способов реализуется в установке.

Эти явления обычно вызваны низким парциальным давлением монооксида углерода в этой зоне и усугубляются фактором низкого содержания воды. В патенте США №5237097 предложено решение, которое заключается во введении монооксида углерода в подаваемую в испаритель жидкость для поддержания в испарителе достаточного парциального давления.

В патентном документе Франции №2726556 и в международной заявке WO 96/14286 описан способ введения монооксида углерода в выходящую из испарителя жидкую фракцию для регенерации катализатора, направляемого системой рециркуляции обратно в реактор.

В европейском патентном документе EP 0616997 и соответствующей выделенной заявке EP 0786447 предложено улучшение способа получения уксусной кислоты посредством карбонилирования с катализатором, содержащим иридий. Усовершенствование заключается в том, что в выходящей из испарителя жидкой фракции поддерживают содержание воды выше 0,5 мас.% для того чтобы стабилизировать катализатор, присутствующий в этой фракции.

В известных решениях, относящихся к уровню техники, не предлагается никакого усовершенствования в отношении стабилизации катализатора в процессах получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством изомеризации метилформиата и, в необходимых случаях, карбонилирования метанола с иридием в составе катализатора.

Создатели настоящего изобретения неожиданным образом обнаружили, что проблема дезактивации и дестабилизации катализатора может быть решена посредством поддержания достаточного

общего содержания муравьиной кислоты и метилформиата в выходящей из испарителя жидкой фракции. Это условие достаточно даже при наличии особенно низкого содержания воды в этой части установки и даже при содержании воды ниже 0,5 мас.% по отношению к неиспаренной жидкой фракции и даже при почти полном отсутствии в среде монооксида углерода. До этого специалисты в данной области считали, что для обеспечения стабильности катализатора необходимо относительно высокое содержание воды, во всяком случае выше 0,5 мас.%, и что минимальное содержание монооксида углерода позволяет стабилизировать катализатор.

Сущность изобретения

Таким образом, в соответствии со своим первым аспектом настоящее изобретение направлено на усовершенствование способов получения уксусной кислоты и/или метилацетата с использованием каталитической системы на основе иридия, при этом усовершенствование предназначено для улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора.

Предложенный способ стабилизации позволяет значительно снизить содержание воды как в реакционной среде, так и в зоне испарения, что дает немалое преимущество в экономическом плане, так как позволяет снизить затраты на этапе заключительной рекуперации полученного продукта. Таким образом, эта стабилизация катализатора позволяет реализовать оптимизированные условия способа получения уксусной кислоты и/или метилацетата, который содержит усовершенствование, направленное на стабилизацию катализатора, и согласно которому используют также особенно пониженное содержание воды.

Согласно своему второму аспекту изобретение относится к полному способу получения уксусной кислоты и/или метилацетата в удовлетворительных условиях в отношении как стабилизации катализатора, так и содержания воды, что дает удвоенное преимущество в экономическом плане по сравнению с известными способами.

Более конкретно, в первом из указанных аспектов изобретение относится к способу улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора в способах получения уксусной кислоты и/или метилацетата, согласно которым осуществляют на первом этапе, называемом реакционным этапом, в жидкой фазе, в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия, по меньшей мере реакцию изомеризации метилформиата, и на втором этапе, называемом этапом мгновенного испарения, осуществляют частичное испарение полученной на первом этапе реакционной среды в сепараторе, называемом сепараторным испарителем. Данный способ заключается в поддержании в выходящей из сепараторного испарителя неиспаренной жидкой фракции общего содержания муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1

мас.% этой жидкой фракции, предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.% этой жидкой фракции.

В соответствии со своим вторым аспектом изобретение относится также к полному способу получения уксусной кислоты и/или метилацетата, содержащему первый этап, называемый реакционным этапом, на котором осуществляют, в жидкой фазе, в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия, по меньшей мере реакцию изомеризации метилформиата, по меньшей мере реакцию изомеризации метилформиата, и второй этап, называемый этапом мгновенного испарения и предусматривающий частичное испарение полученной на первом этапе реакционной среды в сепараторе, называемом сепараторным испарителем. Согласно этому способу в выходящей из указанного сепараторного испарителя неиспаренной жидкой фракции поддерживают общее содержание муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1 мас.% данной жидкой фракции.

Согласно данному способу содержание воды в выходящей из испарителя жидкой фракции поддерживают преимущественно ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.% и еще более предпочтительно ниже 0,5 мас.% данной жидкой фракции на выходе испарителя.

Оба раскрытых выше способа, то есть способ стабилизации и поддержания активности катализатора и полный способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата, относятся к процессам получения уксусной кислоты и/или метилацетата, в которых реакция, осуществляемая на первом реакционном этапе, обязательно содержит реакцию изомеризации метилформиата в жидкой фазе в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения в каждом из двух его аспектов эту реакцию изомеризации метилформиата осуществляют одновременно с реакцией карбонилирования метанола, при этом указанное карбонилирование метанола может проявляться посредством поглощения монооксида углерода, вводимого на реакционном этапе.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения способ стабилизации и поддержания активности катализатора по изобретению осуществляют путем контроля содержания воды в жидкой фракции, выходящей из испарителя. Это содержание поддерживают преимущественно ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.% данной жидкой фракции, выходящей из испарителя.

Как уже было указано выше, можно получить улучшенные результаты по стабильности катализатора даже при поддержании содержания воды ниже 0,5 мас.% жидкой фракции на выходе

испарителя. Это дает существенное преимущество по сравнению с известными способами уровня техники, как это также указывалось выше.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления изобретения способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата, кроме первого этапа, называемого реакционным этапом, и второго этапа, называемого этапом испарения, содержит третий этап, называемый этапом очистки и рекуперации уксусной кислоты и/или метилацетата из испаренной фракции, полученной на этапе частичного испарения.

В ходе этого этапа уксусную кислоту и/или метилацетат отделяют от легких соединений, таких как вода, муравьиная кислота, с помощью различных средств, известных специалистам в данной области.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления изобретения муравьиную кислоту отделяют от уксусной кислоты посредством реакционной дистилляции путем подачи метанола в нижнюю часть дистилляционной колонны и отвода очищенной уксусной кислоты от основания колонны, а смеси метанола с метилформиатом - от головы колонны.

В последующем описании будут определены особенно оптимальные условия в отношении как реакционной среды, так и жидкой среды на выходе испарителя. Эти условия действительны как для способа стабилизации и поддержания активности катализатора, так и для полного способа получения уксусной кислоты и/или метилацетата.

В следующем ниже описании в том случае, когда не дается противоположных указаний, понятием "реакция" описывается комплекс реакций, которые происходят в реакционной зоне. Это понятие охватывает реакции изомеризации и, в необходимых случаях, карбонилирования, а также все равновесные состояния, которые имеют место в реакционной зоне.

Под температурой реакции подразумевается температура, при которой осуществляют реакционный этап.

В общем случае реакция осуществляется при температуре от 150 до 250° С. В частности, температура реакции лежит в диапазоне от 175 до 210° С. Предпочтительно диапазон температуры составляет от 175 до 200° С.

Общее давление, при котором проводится реакция, в общем случае выше атмосферного давления. В частности, оптимальная величина давления не превышает $200 \cdot 10^5$ Па, а предпочтительно она меньше или равна $50 \cdot 10^5$ Па. Значения давления выражены в абсолютных паскалях и измеряются в горячих условиях, то есть в температурных условиях реакции.

Парциальное давление монооксида углерода предпочтительно выдерживают в диапазоне от 0,5·10⁵ Па до 15·10⁵ Па.

Общее содержание муравьиной кислоты и метилформиата в реакционной среде поддерживают в оптимальном варианте по меньшей мере равным 1 мас.% реакционной среды, предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.%

Сведения, подтверждающие возможность

осуществления изобретения

Далее будет описана каталитическая система.

В условиях осуществления изобретения могут использоваться все растворимые соединения иридия или его соединения, обладающие способностью растворяться в реакционной среде. В качестве не ограничивающих примеров можно указать иридий в металлическом состоянии, простые соли этого металла, оксиды и координационные комплексы.

Из солей иридия обычно используют галогенные соединения иридия. В частности, в качестве галогена выбирают хлор, бром или йод, из которых последний является предпочтительным. Таким образом, в способе по изобретению могут использоваться такие соединения, как IrI_3 , IrBr_3 , IrCl_3 , $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrI_4 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В способе по изобретению могут использоваться оксиды, выбранные из группы, содержащей IrO_2 , $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Что касается растворимых координационных комплексов иридия, наиболее часто применяемые соединения содержат лиганды, выбранные из монооксида углерода или композиции монооксид углерода/галоген, при этом в качестве галогена выбирают хлор, бром или, наиболее предпочтительно, йод. Не исключается также использование растворимых комплексов иридия, лиганды которых выбраны, например, из органо-фосфорных или органо-азотных соединений.

Среди известных специалистам в данной области координационных комплексов, наиболее подходящих для осуществления способа по изобретению, можно указать, в качестве не ограничивающих примеров, следующие соединения: $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2\text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\text{Q}^+$; в этих формулах Q может представлять, в частности, водород, группы NR_4 , PR_4 с R, выбранным среди водорода и/или углеводородного радикала.

Эти катализаторы могут быть получены любым способом, известным специалистам в данной области. Так например, можно обратиться к европейским патентным документам EP 657386 и 737103, где описано получение каталитических растворов на основе иридия, пригодных для осуществления способа по изобретению.

Следует отметить, что реакция в соответствии с изобретением может быть осуществлена при посредстве каталитической системы, которая содержит одно только соединение иридия, но может также содержать дополнительно соединения родия.

Соединения на основе иридия и родия описаны в европейском патентном документе EP 618183.

При применении каталитической системы с содержанием родия атомное отношение родия к иридию может колебаться в широких пределах: от 0,01 до 99.

В общем случае концентрация иридия или комбинации (иридий + родий) в реакционной среде составляет от 0,1 до 100 ммоль/л, предпочтительно от 1 до 20 ммоль/л.

К соединениям иридия или смесям (иридий + родий) может добавляться

катализатор, выбранный из металлов группы VIII периодической системы элементов.

Помимо упомянутых выше соединений, каталитическая система в соответствии с изобретением содержит галогенированный промотор. Он может присутствовать в виде одиночного галогена или в комбинации с другими элементами, такими как, например, водород, метил-радикал или ацетил.

В качестве галогена обычно выбирают хлор, бром или иод, при этом иод является предпочтительным.

В качестве галогенированных соединений, которые также могут использоваться как промоторы, можно указать иод, иодистоводородную кислоту, метилиодид, ацетилюидид.

Предпочтительно в качестве галогенированного промотора используют метилиодид.

Согласно другому варианту способа по изобретению галогенированный промотор вводят в реакционную смесь в виде полупродукта. В этом случае указанный полупродукт представлен обычно в виде соединения, которое обладает способностью выделять в реакционной среде, под действием галогена или галогенводородной кислоты, углеводородный радикал указанного галогенированного промотора. При этом данные соединения либо присутствуют в среде, либо вводятся в нее для этой цели.

В качестве неограничивающих примеров подходящих полупродуктов можно указать соединения, выбранные из группы, содержащей метанол, диметилэфир, метилацетат или метилформиат, которые используются отдельно или в смеси.

Количество присутствующего в реакционной смеси галогенированного промотора предпочтительно равно или меньше 20 мас.% по отношению к общей массе смеси. Предпочтительно содержание галогенированного промотора равно или меньше 15 мас.%.

Следует заметить, что указанный промотор вводят частично или полностью в виде полупродукта, при этом количество полупродукта или смеси промотора с полупродуктом таково, что оно позволяет достичь указанных выше значений содержания.

Кроме этих соединений реакционная среда содержит воду, муравьиную кислоту, метилформиат, метилацетат и уксусную кислоту с указанным ниже предпочтительным содержанием по массе, которое предпочтительно выдерживают одновременно.

Содержание воды в реакционной среде предпочтительно ниже 5 мас.% общей массы реакционной среды, более предпочтительно ниже 2 мас.%.

Содержание муравьиной кислоты в реакционной среде предпочтительно ниже 15 мас.%, более предпочтительно ниже 12 мас.%.

Содержание метилформиата в реакционной среде предпочтительно ниже 20 мас.%.

Согласно конкретному варианту осуществления изобретения содержание метилацетата в реакционной среде ниже 40 мас.%, предпочтительно ниже 20 мас.%.

Содержание уксусной кислоты в

реакционной среде не ниже 25 мас.%.

Способ улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора, а также способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата в соответствии с изобретением могут выполняться в присутствии иодидов в виде, обладающем растворимостью в реакционной среде. Иодиды могут вводиться в реакционную среду как таковые или же в виде соединений, которые могут образовывать растворимые иодиды.

Под иодидами здесь подразумеваются только ионы, то есть не включаются ковалентные иодиды (такие как галогенированный промотор) или иодистоводородная кислота.

Таким образом, водимые в смесь иодиды как таковые выбирают из минеральных или органических иодидов.

В качестве минеральных иодидов можно указать в основном иодиды щелочно-земельных или щелочных металлов, причем последние являются предпочтительными. Среди них могут быть названы иодид калия, иодид лития, иодид натрия.

В качестве органических иодидов можно указать органические соединения, которые содержат по меньшей мере орфо-фосфорную группу и/или по меньшей мере одну орфо-азотную группу, которая вступает в реакцию с соединениями на основе иода для получения ионов, содержащих этот галоген. В качестве примера можно указать иодид тетрафенилфосфония, иодид N-метилтриэтиламмония.

В качестве соединений, способных образовывать растворимые в реакционной среде иодиды, можно назвать, например, карбоксилаты, гидрооксиды щелочных или щелочно-земельных металлов, такие как ацетат лития, калий, натрий.

Следует отметить, что иодиды могут быть другого происхождения, отличного от указанных выше.

Например, указанные соединения могут образовываться из примесей, таких как щелочные или щелочно-земельные металлы, которые присутствуют в исходных материалах, используемых для приготовления каталитического раствора.

Иодиды могут также образовываться в процессе реакции из коррозионных металлов.

Способ улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора, а также способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата в соответствии с изобретением предпочтительно осуществляют в присутствии коррозионных металлов при содержании ниже нескольких сотен миллионных долей (м.д.), предпочтительно ниже 200 м.д. Коррозионными металлами являются железо, никель, хром, молибден и цирконий. Содержание коррозионных металлов в реакционной среде поддерживают с помощью известных методов, таких как, например, селективное осаждение, жидкофазная экстракция, пропускание через ионообменные смолы.

Далее будут описаны условия в зоне испарителя.

В оптимальном варианте температура поддерживается от 80° С до 200° С, общее

давление от 0 до $20 \cdot 10^5$ Па в абсолютных паскалях.

Компоненты, присутствующие в жидкой фазе на выходе испарителя, идентичны тем, которые содержатся в реакционной среде и описаны выше.

Главная отличительная особенность изобретения состоит в поддержании общего содержания муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1 мас.% выходящей из испарителя жидкой фракции, предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.%.
5

Оптимальные отношения различных компонентов в процентах по массе относительно выходящей из испарителя жидкой фракции выдерживаются предпочтительно одновременно и составляют следующие величины:

- содержание галогенированного промотора ниже 20 мас.%, предпочтительно ниже 15 мас.%,

- содержание воды ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.%, причем согласно имеющему особые преимущества варианту осуществления стабильность катализатора обеспечивается при содержании воды ниже 0,5 мас.%,

- содержание муравьиной кислоты ниже 15 мас.%, предпочтительно ниже 12 мас.%,

- содержание метилформиата поддерживают ниже 20 мас.%,

- согласно конкретному примеру осуществления содержание метилацетата ниже 40 мас.%, предпочтительно ниже 20 мас.%,

- содержание уксусной кислоты не ниже 25 мас.%.
10

Выходящая из испарителя неиспаренная жидкая фракция может содержать иодиды в виде ионных соединений, растворимых в данной фракции (указаны при описании реакционной среды).

Содержание монооксида углерода в испарителе не является нулевым. Моноксид углерода может поступать из подлежащей испарению реакционной среды в виде растворенного или захваченного потоком CO. Кроме того, он может вводиться непосредственно в жидкую фракцию, выходящую из испарителя и направляемую системой рециркуляции в реактор. В любом случае парциальное давление монооксида углерода в зоне испарения ниже парциального давления монооксида углерода, которое поддерживается в реакционной зоне.
15

При осуществлении описанного выше способа получения уксусной кислоты или метилацетата эти два продукта, которые содержатся в выходящей из испарителя газовой фазе, отделяют от легких соединений, воды, муравьиной кислоты и других загрязнений, например, посредством фракционной дистилляции в одной или нескольких дистилляционных колоннах. Определенные компоненты могут быть далее направлены системой рециркуляции обратно в реактор.
20

В предпочтительном примере осуществления муравьиную кислоту отделяют от уксусной кислоты посредством реакционной дистилляции с подачей метанола в нижнюю часть дистилляционной колонны. При этом образующийся метилформиат преимущественно
25

направляется системой рециркуляции обратно в реактор, а очищенную таким образом уксусную кислоту отводят от основания колонны.

В общем случае преимущества изобретения проявляются особенно выгодным образом при непрерывном осуществлении способа.
30

Приведенные ниже примеры являются чисто иллюстративными и ни в коем случае не ограничительными.

ПРИМЕРЫ

I - Тесты на стабильность

I-1. Использованное оборудование

Все опыты проведены в устойчивой к высоким давлениям прозрачной трубке длиной 16 см и внутренним диаметром 0,7 см, что создает общий объем 6 мл.
35

Эта трубка оснащена:

- вводом для подачи газа, позволяющим продуть газовый свод трубки, в общем случае монооксидом углерода,
40

- средствами для нагрева трубки с помощью электрической печи с регулированием температуры,

- средствами для встряхивания с помощью качающегося стола.

I-2. Приготовление реакционной массы.

*Приготовление каталитического раствора посредством растворения иодида иридия в смеси иодистоводородной кислоты и уксусной кислоты в реакторе с возбуждением посредством нагрева до 150°C , под давлением монооксида углерода $50 \cdot 10^5$ Па в течение 4 ч. Полученный таким образом каталитический раствор содержит примерно 2,6% иридия (или 26000 м. д. или мг/кг).
45

*Приготовление реакционной массы для теста на стабильность путем взвешивания и смешивания различных компонентов:

- уксусной кислоты, метилацетата, метилиодида,
50

- каталитического раствора, с учетом привносимого им количества уксусной кислоты,
55

- и, для опытов 1-10, муравьиной кислоты и метилформиата.

*Приготовленную таким образом реакционную массу (начальную композицию) подвергли анализу.
60

I-3. Общее описание процесса

В трубку подавали 4 г реакционной массы, встряхивали трубку и продували три раза соответствующим газом, затем трубку оставляли под давлением этого газа величиной $2,2 \cdot 10^5$ Па.
65

В качестве газа использовали монооксид углерода для опытов 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, А, В, С, D; воздух для опытов 6, 9 и 10. Трубку встряхивали еще 20 с. Трубку взвешивали для проверки отсутствия утечки. Далее трубку помещали в электрическую печь и нагревали в течение желаемого времени до желаемой температуры (130 или 150°C) без встряхивания, затем нагрев прекращали и трубку охлаждали. Трубку снова взвешивали для проверки отсутствия утечки в качестве показателя действительности теста. После этого осуществляли визуальный контроль трубки и ее содержимого: вида, окраски, отложения/осадка. Производили отбор проб, необходимых для проведения анализов реакционных масс перед (начальный этап) и после проведения теста на стабильность (заключительный этап).
70

I-4. Методы анализа
 - концентрацию иридия измеряли посредством спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-спектроскопии);
 - концентрацию воды определяли методом Карла Фишера;

- композицию органических веществ измеряли методом хроматографии в газовой фазе;

- стабильность иридия, выраженную в процентах раствора, вычисляли по формуле

$$\frac{[Ir]_{\text{начальный}}}{[Ir]_{\text{конечный}}} \times 100;$$

погрешность оценки стабильности иридия составляет $\pm 10\%$.

I-5 Результаты

I-5. а) Тесты на стабильность при 130° С

Примеры 1-6 и А-Д при температуре 130° С и таблицы А и В результатов тестов на стабильность

Опыты 1-6 соответствуют вариантам в соответствии с изобретением. Условия и результаты опытов приведены в таблице А.

Опыты А-Д являются сравнительными примерами и не идентичны вариантам в соответствии с изобретением. Условия и результаты опытов приведены в таблице В.

В таблицах А и В результаты даны для каждого опыта и для каждого начального и конечного состояния. В таблицах приведены следующие данные.

- композиция реакционной смеси в мас.%, в том числе следующие компоненты:

уксусная кислота (AcOH), муравьиная кислота (HCOOH),
 метилацетат (AcOMe), метилформиат (HCOOMe),

метилюридид (ICH₃), вода (H₂O)

- содержание иридия в м. д. (мг/кг)

- абсолютное давление газа (PCO) в 10⁵ Па

- продолжительность нагрева при 130° С

- процентное содержание иридия в растворе после периода нагрева.

Анализ таблиц А и В по результатам опытов 1-6

В дальнейшем комбинация (муравьиная кислота + метилформиат) будет называться "формильными соединениями".

Примеры 1 и А, опыты при 0,4% воды

Для примерно одинаковых начальных величин содержания ацетата и метилюриды (11 и 2%) и в присутствии 0,4% воды, после нагрева в течение 120 мин при температуре 130° С стабильность иридия в примере 1 составляет 95% против 31% в сравнительном примере А.

Начальное присутствие 13% "формильных соединений" значительно стабилизирует катализатор.

Примеры 2 и В, опыты при отсутствии воды

В примере 2 начальные величины содержания близки к величинам в примере 1; при отсутствии воды после 15 мин нагрева при температуре 130° С потеря иридия не было. В условиях, по существу идентичных, при отсутствии воды и "формильных соединений" сравнительный пример В показывает снижение стабильности катализатора до 72%.

Пример 3: опыт при отсутствии воды

В примере 3 снижение начального

содержания "формильных соединений" до 4,7% при отсутствии воды позволяет сохранить прекрасную стабильность иридия после нагрева при 130° С в течение 15 мин (100%).

Пример 4: опыт при 16,7% "формильных соединений"

В противоположность опыту 3, начальное содержание "формильных соединений" повышено до 16,7%. После 60 мин нагрева при 130° С обеспечивается стабильность иридия в 96% в присутствии всего 0,3% воды.

Примеры 5, С и D - опыты при повышенном содержании метилюриды

Эти три опыта проводили при температуре 130° С в течение 120 мин под абсолютным давлением 2,2 · 10⁵ Па монооксида углерода, что соответствует общим условиям способа.

В примере 5, в присутствии начального содержания 5,7% "формильных соединений" и 5,1% метилюриды, стабильность иридия составила 96%.

При отсутствии "формильных соединений" и для по существу эквивалентных величин содержания воды и метилацетата сравнительные примеры С и D показывают:

- что в случае низкого начального содержания 1,3% метилюриды (опыт С) стабильность иридия существенно падает (27%),

- повышение начального содержания метилюриды до 9% (опыт D) улучшает стабильность иридия до 73% (воздействие, известное из уровня техники), но не позволяет достигнуть величины стабильности, полученной в опыте 5 (96%).

Пример 6 при отсутствии монооксида углерода

Этот опыт проведен с использованием воздуха в качестве газа: при отсутствии СО после 60 мин нагрева при 130° С начальное содержание 5,3% "формильных соединений" позволяет сохранять стабильность иридия на уровне 90% по сравнению с величинами стабильности иридия в сравнительных опытах, равными:

- 31% после 120 мин нагрева (сравнительный опыт А) с начальным содержанием иодида и метилацетата, идентичным опыту 6,

- 27% после 120 мин (сравнительный опыт С).

I-5. b) Тесты на стабильность при 150° С

В таблице С даны результаты и условия опытов по стабильности в соответствии с изобретением (7, 8, 9 и 10) и сравнительного опыта (Е) при 150° С.

Примеры 7, 8 и Е при 150° С - таблица С результатов тестов на стабильность

Опыты проводились в тех же условиях, что и предыдущие примеры, за исключением того, что температура нагрева составляла 150° С вместо 130° С.

Условия и результаты опытов даны в таблице С.

Для содержаний воды, по существу идентичных и составляющих от 0,35 до 0,40%, эти три опыта показывают важность присутствия "формильных соединений" (начальное содержание 6,3% для опыта 7 и 13,2% для опыта 8) для стабильности иридия, которая составила, соответственно, 93% и 99% против 40% в сравнительном опыте Е, который проводился при отсутствии этих

соединений.

Далее, в аспекте влияния повышения температуры от 130° С до 150° С, можно сравнить пары опытов 3 и 7, 2 и 8, В и Е для того, чтобы констатировать снижение стабильности иридия (при равных условиях по композиции и продолжительности):

- очень небольшое снижение стабильности в опытах, соответствующих изобретению:

- 100% → 93% и 100% → 99%

значительное в сравнительном опыте Е:

- 72% → 40%.

Это является убедительным доказательством влияния и важности "формильных соединений": муравьиной кислоты и метилформиата.

Примеры 9 и 10 при 150° С и при отсутствии монооксида углерода - таблица С

Эти опыты предназначены для того, чтобы показать положительное влияние небольшого повышения содержания воды, а также прекрасную стабильность иридия при полном отсутствии монооксида углерода, когда присутствуют "формильные соединения".

По сравнению с опытами 7 и 8 (в присутствии СО) и для продолжительности реакции 15 мин в опыте 9 при отсутствии СО получена стабильность иридия того же порядка (96% против 93 и 99%).

Повышение температуры от 130° С (опыт 6) до 150° С (опыт 10) не вызывает падения стабильности иридия (90% в опыте 6 против 93% в опыте 10), причем эти два опыта проведены в воздухе при длительности реакции 60 мин.

II - Пример полного способа в соответствии с изобретением

Пример 11

Реакция изомеризации и карбонилирования с рециркуляцией катализатора В автоклав из Hastelloy® В2, содержащий каталитический раствор, приготовленный согласно описанному выше для предыдущих примеров способу, непрерывно вводили различные компоненты реакционной среды: уксусную кислоту, метилформиат, метанол, метилацетат, метилиодид и, в некоторых случаях, воду. Выходящий из реактора поток направляли в зону, где испарялась одна фракция, содержащая продукт уксусной кислоты. Неиспаренная фракция, содержащая катализатор, направлялась системой рециркуляции в реактор. Испаренную фракцию конденсировали, и она представляла жидкие выходные продукты.

В этом опыте в выходящей из испарителя неиспаренной жидкой фракции поддерживали общую концентрацию муравьиной кислоты и метилформиата равной 6,5% и содержание воды в 1%.

Состав реакционной среды в стабилизированном режиме был определен путем хроматографического анализа пробы реакционной среды в паровой фазе.

Выраженный в мас.%, он был следующим:

Вода 1,3%

Метанол 0,1%

Метилацетат 16,1%

Метилиодид 9,7%

Муравьиная кислота 4,3%

Метилформиат 1,6%

Уксусная кислота Остальное до 100%

Концентрация иридия 2050 мг/кг (м. д.)

Температуру выдерживали равной

190 ± 0,5° С.

Общее давление в реакторе выдерживали равным 2,4 МПа ± 20 кПа.

Парциальное давление монооксида углерода поддерживали постоянным и соответствующим 1,05 МПа; используемый СО имел чистоту выше 99%.

Вычисление скорости образования уксусной кислоты в ходе двух реакций - изомеризации метилформиата и карбонилирования метанола - производили по балансам входа и выхода жидких продуктов в зону и из зоны испарения, отбираемых в течение определенного промежутка времени (между 40 и 43 часами функционирования), по отношению к потоку соединений, подаваемых в течение того же промежутка времени, после стабилизации химического режима. Вычисление скорости карбонилирования производили по поглощению монооксида углерода реакцией карбонилирования (баланс ввода/выхода).

Получена величина скорости изомеризации 1,4 моль·ч⁻¹ л⁻¹ по выходу уксусной кислоты и скорости карбонилирования 16,4 моль·ч⁻¹ л⁻¹ по выходу уксусной кислоты. Уксусная кислота получена в виде уксусной кислоты и метилацетата.

Параметр TOF (сокращение английского термина Turnover Frequency частота оборота), вычисленный как отношение общей скорости двух реакций (17,8 моль·ч⁻¹ л⁻¹) к концентрации катализатора в реакционной среде (0,01067 моль·л⁻¹), достигает 1670 моль·ч⁻¹.

В этом опыте с общей продолжительностью функционирования 100 часов между началом и окончанием опыта не было выявлено потерь катализатора за счет осаждения или дезактивации. Этот факт установлен на основе периодически проводившегося анализа концентрации иридия в реакционной среде и выходящих из испарителя испаряемой фракции и неиспаренной жидкой фракции (направляемой системой рециркуляции в реактор).

Формула изобретения:

1. Способ улучшения стабильности и/или предотвращения дезактивации катализатора в способах получения уксусной кислоты или метилацетата, согласно которым на первом этапе, называемом реакционным этапом, осуществляют в жидкой фазе, в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия, по меньшей мере реакцию изомеризации метилформиата, и на втором этапе, называемом этапом мгновенного испарения, осуществляют частичное испарение полученной на первом этапе реакционной среды в сепараторе, называемом сепараторным испарителем, отличающийся тем, что в выходящей из сепараторного испарителя неиспаренной жидкой фракции поддерживают суммарное содержание муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1 мас.% этой жидкой фракции, предпочтительно от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 1 до 30 мас.% по отношению к этой жидкой

фракции.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что его осуществляют в составе способа получения уксусной кислоты и/или метилацетата в непрерывном режиме.

3. Способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата, включающий первый этап, называемый реакционным этапом, на котором осуществляют, в жидкой фазе, в присутствии монооксида углерода и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно каталитическое соединение на основе иридия, по меньшей мере реакцию изомеризации метилформиата, и второй этап, называемый этапом мгновенного испарения, частичного испарения полученной на первом этапе реакционной среды в сепараторе, называемом сепараторным испарителем, отличающийся тем, что в выходящей из указанного сепараторного испарителя неиспаренной жидкой фракции поддерживают общее содержание муравьиной кислоты и метилформиата по меньшей мере равным 1 мас.% данной жидкой фракции.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что указанный первый этап дополнительно содержит реакцию карбонилирования метанола.

5. Способ по п.1 или 4, отличающийся тем, что в указанной жидкой фракции поддерживают содержание воды ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.% по отношению к указанной жидкой фракции, выходящей из испарителя.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что указанное содержание воды поддерживают ниже 0,5 мас.% по отношению к указанной жидкой фракции, выходящей из испарителя.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что за указанным вторым этапом частичного испарения следует третий этап очистки и рекуперации уксусной кислоты и/или метилацетата из испаренной фракции, полученной на указанном этапе частичного испарения.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что на третьем этапе очистки и рекуперации муравьиную кислоту отделяют от уксусной кислоты посредством реакционной дистилляции, путем подачи метанола в нижнюю часть дистилляционной колонны и отвода очищенной уксусной кислоты от основания колонны, а смеси метанола с метилформиатом от головы колонны.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа поддерживают концентрацию

галогенированного промотора, составляющую менее 20 мас.%.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа поддерживают концентрацию муравьиной кислоты, составляющую менее 15 мас.%.

11. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа поддерживают концентрацию метилформиата, составляющую менее 20 мас.%.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа поддерживают концентрацию метилацетата, составляющую менее 40 мас.%.

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа поддерживают концентрацию уксусной кислоты не ниже 25 мас.%.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что указанный галогенированный промотор выбирают из иодистых соединений и их полупродуктов.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что указанный галогенированный промотор выбирают из группы, содержащей иод, метилиодид, иодистоводородную кислоту и ацетилюидид.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что указанный галогенированный промотор представляет собой метилиодид.

17. Способ по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что каталитическая система дополнительно содержит каталитическое соединение на основе родия.

18. Способ по любому из пп.1-17, отличающийся тем, что общая концентрация каталитического соединения или каталитических соединений составляет от 0,1 до 100 ммоль/л в реакционной среде первого этапа.

19. Способ по любому из пп.1-18, отличающийся тем, что в реакционной среде первого этапа используют иодиды в виде ионных соединений, растворимых в данной среде.

20. Способ по любому из пп.1-19, отличающийся тем, что на реакционном этапе поддерживают температуру от 150 до 250°C, предпочтительно от 175 до 210°C, и давление от 0 до 200·10⁵ абсолютных Па, предпочтительно ниже 50·10⁵ Па.

21. Способ по любому из пп.1-20, отличающийся тем, что на этапе частичного испарения поддерживают температуру от 80 до 200°C и давление от 0 до 20·10⁵ абсолютных Па.

Таблица А

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ, ОПЫТЫ СОГЛАСНО ИЗОБРЕТЕНИЮ

| Опыт № | Состояние | AsOH | AsOMe | ICH3 | НСООН | НСООМе | H2O | Иридий | P CO | Продолжительность | Температура | Стабильность Ig |
|--------|-----------|------|-------|------|-------|--------|------|--------------|--------------------|-------------------|-------------|-----------------|
| | | % | % | % | % | % | % | Мг/кг (м.д.) | 10 ⁵ Па | мин. | °C | % |
| 1 | Начальн. | 71 | 11,0 | 2,0 | 12,0 | 1,00 | 0,41 | 6700 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 74 | 7,9 | 3,4 | 11,0 | 1,40 | | 6370 | | 120 | 130 | 95 |
| 2 | Начальн. | 76 | 11,0 | 1,7 | 10,0 | 1,00 | 0 | 2880 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 76 | 10,0 | 2,0 | 10,0 | 1,20 | | 2880 | | 15 | 130 | 100 |
| 3 | Начальн. | 78 | 12,0 | 1,9 | 3,7 | 0,99 | 0 | 7015 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 79 | 11,0 | 3,0 | 3,6 | 0,77 | | 7185 | | 15 | 130 | 100 |
| 4 | Начальн. | 70 | 11,0 | 1,8 | 15,0 | 1,70 | 0,29 | 6590 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 71 | 8,5 | 3,0 | 14,0 | 2,10 | | 6310 | | 60 | 130 | 96 |
| 5 | Начальн. | 80 | 7,7 | 5,1 | 4,7 | 1,00 | 0,37 | 7200 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 81 | 7,1 | 6,3 | 4,3 | 0,50 | | 6895 | | 120 | 130 | 96 |
| 6 | Начальн. | 78 | 11,0 | 1,8 | 4,4 | 0,93 | 0,41 | 6760 | 0 (возд.) | | | |
| | Конечн. | 79 | 11,0 | 3,1 | 4,6 | 0,79 | | 6090 | | 60 | 130 | 90 |

Таблица В

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ, СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

| Опыт № | Состояние | AsOH | AsOMe | ICH3 | НСООН | НСООМе | H2O | Иридий | P CO | Продолжительность | Температура | Стабильность Ig |
|--------|-----------|------|-------|------|-------|--------|------|--------------|--------------------|-------------------|-------------|-----------------|
| | | % | % | % | % | % | % | Мг/кг (м.д.) | 10 ⁵ Па | мин | °C | % |
| А | Начальн. | 83 | 11,0 | 2,0 | 0 | 0 | 0,40 | 6725 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 84 | 11,0 | 3,0 | 0 | 0 | | 2105 | | 120 | 130 | 31 |
| В | Начальн. | 89 | 7,3 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 7070 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 90 | 6,9 | 1,0 | 0 | 0 | | 5090 | | 15 | 130 | 72 |
| С | Начальн. | 87 | 7,6 | 0,2 | 0 | 0 | 0,39 | 6745 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 90 | 7,2 | 1,3 | 0 | 0 | | 1840 | | 120 | 130 | 27 |
| D | Начальн. | 83 | 7,4 | 9,0 | 0 | 0 | 0,38 | 7015 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 83 | 7,2 | 9,2 | 0 | 0 | | 5090 | | 120 | 130 | 73 |

Таблица С

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ, ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 150°С

| Опыт № | Состояние | AsOH | AsOMe | ICH3 | НСООН | НСООМе | H2O | Иридий | P CO | Продолжительность | Температура | Стабильность Ig |
|---------|-----------|------|-------|------|-------|--------|------|--------------|--------------------|-------------------|-------------|-----------------|
| | | % | % | % | % | % | % | Мг/кг (м.д.) | 10 ⁵ Па | мин. | °C | % |
| 7 | Начальн. | 77 | 12,0 | 2,1 | 5,2 | 1,10 | 0,39 | 6830 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 79 | 11,0 | 3,3 | 4,8 | 0,83 | | 6320 | | 15 | 150 | 93 |
| 8 | Начальн. | 72 | 11,0 | 2,1 | 12,0 | 1,20 | 0,40 | 6940 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 73 | 9,7 | 3,4 | 10,0 | 1,60 | | 6850 | | 15 | 150 | 99 |
| Е сравн | Начальн. | 88 | 7,8 | 0,3 | 0 | 0 | 0,35 | 6805 | 2,2 | | | |
| | Конечн. | 89 | 7,4 | 1,1 | 0 | 0 | | 2730 | | 15 | 150 | 40 |
| 9 | Начальн. | 77 | 12 | 2,2 | 4,7 | 0,95 | 2,2 | 7285 | 0 (возд.) | | | |
| | Конечн. | 77 | 11 | 2,6 | 4,8 | 0,86 | | 6985 | | 15 | 150 | 96 |
| 10 | Начальн. | 77 | 12 | 2,2 | 4,7 | 0,95 | 2,2 | 7285 | 0 (возд.) | | | |
| | Конечн. | 78 | 11 | 3,2 | 4,8 | 0,81 | | 6740 | | 60 | 150 | 93 |