



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК	
<i>C07C 67/37</i>	(2006.01)
<i>C07C 53/08</i>	(2006.01)
<i>C07C 51/09</i>	(2006.01)
<i>C07C 69/14</i>	(2006.01)
<i>B01J 35/10</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/06</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/18</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/24</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/65</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/70</i>	(2006.01)
<i>B01J 29/87</i>	(2006.01)
<i>B01J 37/00</i>	(2006.01)
<i>B01J 37/30</i>	(2006.01)
<i>C01B 39/02</i>	(2006.01)
<i>C01B 39/26</i>	(2006.01)
<i>C01B 39/48</i>	(2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 67/37 (2018.02); C07C 53/08 (2018.02); C07C 51/09 (2018.02); C07C 69/14 (2018.02); B01J 35/1038 (2018.02); B01J 29/06 (2018.02); B01J 29/18 (2018.02); B01J 29/24 (2018.02); B01J 29/65 (2018.02); B01J 29/70 (2018.02); B01J 29/87 (2018.02); B01J 37/00 (2018.02); B01J 37/30 (2018.02); C01B 39/02 (2018.02); C01B 39/26 (2018.02); C01B 39/48 (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2015142614, 06.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.03.2014

Дата регистрации:
01.08.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.03.2013 EP 13158470.8

(43) Дата публикации заявки: 13.04.2017 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 01.08.2019 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 08.10.2015

(86) Заявка PCT:
EP 2014/054393 (06.03.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/135661 (12.09.2014)

Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

САНЛИ Джон Гленн (GB)

(73) Патентообладатель(и):

БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД (GB)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2007/0238897 A1, 11.10.2007. EP 1985607 A1, 29.10.2008. WO 2005/105720 A1, 10.11.2005. WO 2010/130973 A2, 18.11.2010. EP 2251083 A1, 17.11.2010. RU 2458909 C2, 20.08.2012. EA 201001010 A1, 28.02.2011. EP 1101735 A1, 23.05.2001.

(54) КАТАЛИЗАТОР КАРБОНИЛИРОВАНИЯ И СПОСОБ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу карбонилирования, предназначенному для получения метилацетата, который при запуске включает введение во взаимодействие диметилового эфира с монооксидом углерода при условиях проведения реакции карбонилирования при температуре, равной от 200 до 350°C, в присутствии катализатора, который содержит

цеолит, обладающий объемом микропор, равным от 0,00 до 0,01 мл/г, и этот цеолит содержит по меньшей мере один канал, который образован 8-членным кольцом. Технический результат – разработка способа карбонилирования для получения метилацетата, при осуществлении которого за счет использования определенного цеолитного катализатора обеспечивается

R U 2 6 9 6 6 2 6 6 C 2

устранение индукционного периода или уменьшение продолжительности индукционного периода, что приводит к улучшению

селективности ацетилированных продуктов при запуске способа карбонилирования. 27 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

R U 2 6 9 6 2 6 6 C 2

RU 2696266 C2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 696 266⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C07C 67/37 (2006.01) *B01J 29/87* (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01) *C01B 39/02* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C01B 39/26* (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) *C01B 39/48* (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01)
B01J 29/24 (2006.01)
B01J 29/65 (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C07C 67/37 (2018.02); *C07C 53/08* (2018.02); *C07C 51/09* (2018.02); *C07C 69/14* (2018.02); *B01J 35/1038* (2018.02); *B01J 29/06* (2018.02); *B01J 29/18* (2018.02); *B01J 29/24* (2018.02); *B01J 29/65* (2018.02); *B01J 29/70* (2018.02); *B01J 29/87* (2018.02); *B01J 37/00* (2018.02); *B01J 37/30* (2018.02); *C01B 39/02* (2018.02); *C01B 39/26* (2018.02); *C01B 39/48* (2018.02)

(21)(22) Application: 2015142614, 06.03.2014

(24) Effective date for property rights:
06.03.2014

Registration date:
01.08.2019

Priority:

(30) Convention priority:
08.03.2013 EP 13158470.8

(43) Application published: 13.04.2017 Bull. № 11

(45) Date of publication: 01.08.2019 Bull. № 22

(85) Commencement of national phase: 08.10.2015

(86) PCT application:
EP 2014/054393 (06.03.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/135661 (12.09.2014)

Mail address:
105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT

(72) Inventor(s):

SANLI Dzhon Glenn (GB)

(73) Proprietor(s):

BP KEMIKELZ LIMITED (GB)

(54) CARBONYLATION CATALYST AND METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a carbonylation method for producing methyl acetate which, upon start-up, involves reacting dimethyl ether with carbon monoxide under carbonylation reaction conditions at temperature equal to 200 to 350 °C, in the presence of a catalyst which contains a zeolite having a micropore volume equal to 0.00–0.01 ml/g, and said zeolite contains at least one channel which is formed by 8-

member ring.

EFFECT: technical result is the development of a carbonylation method for producing methyl acetate, in which by eliminating an induction period by using a certain zeolite catalyst or shorter duration of induction period, which leads to improved selectivity of acetylated products when starting the carbonylation method.

28 cl, 2 tbl, 2 ex

Настоящее изобретение относится к цеолитным катализаторам и их применению в способах получения метилацетата путем карбонилирования диметилового эфираmonoоксидом углерода.

Известно, что твердые кристаллические алюмосиликатные цеолиты эффективны для

5 карбонилирования диметилового эфира с получением метилацетата. Цеолиты встречаются в природе и их также можно получить синтетически. Синтетические цеолиты включают, например, морденит и феррьерит. Для замены части алюминия или кремния в каркасной структуре цеолита можно использовать другие компоненты, такие как бор или галлий.

10 Обычно цеолиты получают по методике, которая включает кристаллизацию цеолитной структуры из водной смеси для синтеза, содержащей источники соответствующих оксидов, таких как диоксид кремния и оксид алюминия. В смесь для синтеза также можно включить направляющие реагенты для формирования структуры, которые влияют на образование каналов или туннелеподобных структур внутри цеолита.

15 Направляющие реагенты для формирования структуры могут являться неорганическими или органическими. Обычно направляющие реагенты для формирования структуры удаляют из полученного цеолита до его использования в качестве катализатора. Известен ряд методик удаления направляющих реагентов для формирования структуры, включая прокаливание при высокой температуре. Полученные таким образом цеолитные

20 катализаторы описаны, например, в WO 2005/105720 и DE 3606169.

В WO 2005/105720 описан способ карбонилирования, предназначенный для карбонилирования алифатических спиртов и/или их реакционноспособных производных в присутствии морденитного катализатора, который, в дополнение к алюминию и кремнию, в качестве элементов каркасной структуры содержит один или большее 25 количество следующих: галлий, бор и железо, и в этот катализатор также включены медь, никель, иридий, родий или кобальт. Описано получение содержащего галлий морденита, где в качестве органической матрицы используют тетраэтиламмонийбромид и эту матрицу удаляют путем прокаливания при 550°C до использования при карбонилировании метанола monoоксидом углерода.

30 В DE 3606169 раскрыт способ получения уксусной кислоты, метилацетата и/или диметилового эфира путем карбонилирования безводного метанола, метилацетата и/или диметилового эфира в присутствии содержащих кобальт цеолитов или цеолитов, смешанных с солями кобальта. Карбонилирование необязательно проводят в присутствии галогенида. В соответствии с DE 3606169 предпочтительными цеолитами 35 являются цеолиты типа пентасила, которые обладают порами размером, являющимся промежуточным между размером пор цеолита A, с одной стороны, и размером пор цеолитов X и Y, с другой стороны, и до использования в реакции карбонилирования цеолиты прокаливают при 500°C.

В US 7465822 описан способ карбонилирования низшего алкилового эфира 40 monoоксидом углерода в присутствии цеолитного катализатора. Раскрыто, что при синтезе цеолита в реакционную смесь может быть включен органический направляющий реагент для формирования структуры и эту смесь затем кристаллизуют и прокаливают при высоких температурах.

45 Важным моментом любой катализитической реакции является активность и селективность катализатора при его использовании в необходимых условиях проведения реакции. Улучшение катализитической активности в реакциях карбонилирования является постоянным требованием при разработке способа и катализатора. Например, в EP 2251082 описан способ, в котором катализитическую активность морденита в реакции

карбонилирования улучшают путем его обработки водным раствором гидроксида аммония. В WO 97/15528 описан способ изменения пористости алюмосиликатов, пористость которых невозможно изменить путем экстракции кислотой. Способ включает введение во взаимодействие алюмосиликата с алюминатом щелочного металла и

5 последующую экстракцию обработанного алюминатом вещества экстрагирующим реагентом и, таким образом, получают алюмосиликат с измененной пористостью. Изменение пористости таких алюмосиликатов может улучшить их катализитические и адсорбирующие характеристики.

Одним затруднением, возникающим при использовании цеолитных катализаторов

10 в способах карбонилирования, таких как способы получения метилацетата путем карбонилирования диметилового эфира монооксидом углерода, является наличие индукционного периода, обычно при запуске реакции, во время которого вместо продуктов реакции карбонилирования могут образовываться нежелательные углеводородные вещества. В зависимости от природы катализатора и использующихся 15 условий проведения реакции индукционный период может быть длительным. Только после завершения индукционного периода катализаторы обеспечивают селективность образования необходимых продуктов реакции карбонилирования.

Таким образом, было бы весьма желательно получить цеолитный катализатор, который обеспечивает устранение индукционного периода или по меньшей мере

20 уменьшение продолжительности индукционного периода в способах карбонилирования, и, в частности, обеспечивает устранение индукционного периода или по меньшей мере уменьшение продолжительности индукционного периода в способах получения метилацетата путем карбонилирования диметилового эфира монооксидом углерода.

Авторы настоящего изобретения установили, что продолжительность индукционного 25 периода в способах карбонилирования диметилового эфира монооксидом углерода с получением метилацетата, можно уменьшить путем использования цеолитного катализатора, обладающего объемом микропор, равным 0,01 или менее. Этот результат являлся неожиданным, поскольку ранее полагали, что уменьшение объема пор цеолита приводит к уменьшению его селективности вследствие ограничения доступа молекул 30 реагента к порам цеолита.

Соответственно, настоящее изобретение относится катализатору, предназначенному для карбонилирования диметилового эфира монооксидом углерода с получением метилацетата, где катализатор содержит цеолит, обладающим объемом микропор, равным 0,01 мл/г или менее.

35 В одном варианте осуществления настоящего изобретения цеолитом является цеолит, обладающий каркасной структурой типа MOR, и предпочтительно, если им является морденит.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения цеолит находится в подвергнутой ионному обмену форме, например, представляет собой морденит в 40 подвергнутой ионному обмену форме.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения цеолитом является морденит в аммониевой форме или в водородной форме.

45 В другом варианте осуществления настоящего изобретения цеолитом является морденит в аммониевой форме и морденит содержит следующие элементы каркасной структуры: кремний, алюминий и галлий.

Термины "микропора" и "мезопора" при использовании в настоящем изобретении соответствуют определениям, установленным Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC), отделение физической химии, в публикации *Manual of*

Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I, утвержденной Советом IUPAC в Вашингтоне, США, 23 июля 1971 г. Поры, обладающие шириной или диаметром, не превышающим 2,0 нм (20 Å), называются "микропорами". Поры, обладающие шириной или диаметром, превышающим 2,0 нм, но не превышающим 50 нм, называются "мезопорами".

5 Цеолитные катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении, отличаются тем, что они обладают объемом микропор, равным 0,01 мл/г или менее, т.е. объемом микропор, который практически равен нулю. Предпочтительно, если цеолитные 10 катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают объемом микропор, равным от 0,00 до 0,01 мл/г.

При использовании в настоящем изобретении "объем микропор" используют для указания полного объема пор, обладающих диаметром, не превышающим 2,0 нм, определенного по физической адсорбции азота при 77К с помощью методики t-plot.

15 Методика t-plot описана в публикации Lippens B.C. and de Boer J.H (1965) Studies on pore systems in catalysts J Catalysis, 4, 319-323. Определение объема микропор цеолитных катализаторов с помощью методики t-plot хорошо известно специалистам в данной области техники.

Цеолиты представляют собой кристаллические микропористые алюмосиликаты, 20 которые обладают каркасными структурами, состоящими из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , у которых вершины являются общими. Каждая топология каркасной структуры содержит регулярно расположенные поры, каналы и/или карманы, которые обладают разными размером, формой и расположением в пространстве. В соответствии с 25 правилами IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии)

Структурная комиссия Международной цеолитной ассоциации использует для обозначения этих топологий каркасных структур или типов структур цеолитов трехбуквенные структурные коды. Описание цеолитов, их структуры, характеристик и методик синтеза приведено в публикации The Atlas of Zeolite Framework Types (C.

30 Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5th Ed. Elsevier, Amsterdam, 2001) вместе с интернет-версией (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

Цеолит, предназначенный для применения в способах карбонилирования, например, в способах карбонилирования диметилового эфираmonoоксидом углерода, содержит по меньшей мере один канал или карман (ниже в настоящем изобретении называющиеся 35 "каналами"), который образован 8-членным кольцом. Предпочтительно, если образованный 8-членным кольцом канал соединен по меньшей мере с одним каналом, образованным кольцом, содержащим 10 или 12 элементов. Просвет в системах каналов цеолита должен обладать таким размером, чтобы молекулы реагентов, диметилового эфира и monoоксида углерода, могли свободно диффундировать в каркасную структуру 40 цеолита и выходить из нее. Предпочтительно, если просвет образованного 8-членным кольцом канала или кармана обладает размером, равным по меньшей мере 2,5×3,6 Å.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения, цеолит выбран из числа цеолитов, обладающих типом каркасной структуры, выбранным из группы, включающей MOR, FER, OFF, CHA, GME и MFS.

45 Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа MOR, включают морденит. Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа FER, включают феррьеит и ZSM-35. Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа OFF, включают оффретит. Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа

СНА, включают шабазит. Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа GME, включают гмелинит. Примеры цеолитов, обладающих каркасной структурой типа MFS, включают ZSM-57.

В дополнение к кремнию и алюминию цеолит, такой как морденит, может содержать

- 5 в качестве элементов каркасной структуры трехвалентные металлы, такие как, по меньшей мере один из следующих: галлий, бор и железо, предпочтительно, если он содержит галлий.

Для задач настоящего изобретения молярное отношение количества диоксида кремния к количеству оксида алюминия в цеолите является объемным или полным. Его 10 можно определить по любой из ряда методик химического анализа. Такие методики включают методики с использованием рентгеновской флуоресценции, атомной абсорбции и ИСП (индуктивно связанный плазма). Все они дают практически одинаковое значение молярного отношения количества диоксида кремния к количеству оксида алюминия. Объемное молярное отношение количества диоксида кремния к количеству оксида 15 алюминия (в настоящем изобретении также называющееся "SAR") для цеолита может меняться. Например, значение SAR для цеолита, такого как морденит, может находиться в диапазоне от равного лишь 5 до превышающего 90. Предпочтительно, если значение SAR для цеолитов, предлагаемых в настоящем изобретении, может находиться в диапазоне от 10 до 90:1, например, в диапазоне от 13 до 60:1, от 13 до 40:1, от 13 до 20:1 20 или от 20 до 60:1, например, в диапазоне от 20 до 40:1.

Цеолиты обычно являются микропористыми, это означает, что они содержат поры, обладающие диаметром, равным 2,0 нм или менее. Для задач настоящего изобретения цеолит обладает объемом микропор, равным 0,01 мл/г или менее.

Обычно цеолиты обладающие объемом микропор, не превышающим 0,01 мл/г,

- 25 можно получить путем кристаллизации цеолита из смеси для синтеза, которая содержит органический направляющий реагент для формирования структуры.

Предпочтительная процедура получения цеолита, обладающего объемом микропор, равным от 0,00 до 0,01 мл/г, включает следующие стадии:

- (i) получение цеолита из смеси для синтеза, которая содержит органический 30 направляющий реагент для формирования структуры;
- (ii) обработка свежесинтезированного цеолита водным раствором, содержащим аммониевые ионы;
- (iii) сушка обработанного аммонием цеолита; и
- где органический направляющий реагент для формирования структуры не удаляют 35 или в основном не удаляют из цеолита.

После того, как цеолит синтезирован, его можно включить в композит со связующим веществом (связующим), что обеспечивает готовому катализатору дополнительную твердость.

Предпочтительная процедура получения цеолита, обладающего объемом микропор, 40 равным от 0,00 до 0,01 мл/г, включенного в композит со связующим, включает следующие стадии:

- (i) получение цеолита из смеси для синтеза, которая содержит органический направляющий реагент для формирования структуры, и где цеолит обладает объемом микропор, равным от 0,00 до 0,01 мл/г;
- (ii) включение цеолита, полученного на стадии (i), в композит с неорганическим оксидным связующим;
- (iii) экструзии включенного в композит цеолит с получением необходимых частиц цеолита;

(iv) прокаливание экструдированного цеолитного композита так, чтобы объем микропор цеолита поддерживался равным от 0,00 до 0,01 мл/г;

(v) обработка прокаленного цеолитного композита водным раствором, содержащим аммониевые ионы; и

5 (vi) сушка обработанного аммонием цеолитного композита.

Синтезированные цеолиты, такие как мордениты, обладающие объемом микропор, не превышающим 0,01 мл/г, можно получить путем кристаллизации цеолита из смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния, источник оксида алюминия, источник щелочного или щелочноземельного металла, воду и органический

10 направляющий реагент для формирования структуры.

Источниками диоксида кремния, оксида алюминия и щелочного или щелочноземельного металла могут быть источники, обычно использующиеся в синтезе цеолитов. Типичными источниками диоксида кремния являются коллоидный диоксид кремния, осажденный диоксид кремния, силикагель, тонкодисперсный диоксид кремния 15 и твердый диоксид кремния, кремнийсодержащие соединения, такие как кремниевая кислота, силикаты металлов, такие как силикат натрия, и металлоисиликаты, включая алюмосиликаты, например, алюмосиликат натрия.

Источником оксида алюминия могут являться ряд источников, включая активированный оксид алюминия, тригидрат оксида алюминия, гамма-оксид алюминия 20 и растворимые в воде соли алюминия, такие как сульфат алюминия, нитрат алюминия, гидратированные гидроксиды алюминия и алюминаты, такие как алюминат натрия или алюминаты других металлов.

Следует понимать, что каждый диоксид кремния и оксид алюминия, использующиеся 25 в смеси для синтеза, предназначеннной для получения цеолита, могут быть предоставлены с помощью одного или большего количества исходных реагентов.

Например, диоксид кремния может быть предоставлен с помощью водного раствора гидроксида натрия или водного раствора силиката натрия.

Источники щелочного или щелочноземельного металла включают легко растворимые 30 в воде соли щелочных или щелочноземельных металлов, такие как алюминат натрия или силикат натрия, или они могут находиться в форме гидроксидов, таких как гидроксиды щелочных металлов, предпочтительно, гидроксид натрия.

Если необходимо, чтобы в каркасной структуре цеолита содержались дополнительные 35 металлы, такие как трехвалентные металлы, представляющие собой по меньшей мере один, выбранный из группы, включающей галлий, бор и железо, то их обычно добавляют к смеси для синтеза в форме растворимых в воде солей.

Обычно цеолит можно получить из смеси для синтеза, которая дополнительно содержит источник оксида галлия (Ga_3O_3), такой как нитрат галлия. В частности, для получения морденита, содержащего галлий в качестве элемента каркасной структуры, можно использовать смесь для синтеза, содержащую источник оксида галлия.

40 Органическим направляющим реагентом для формирования структуры может являться любое органическое соединение, способное направлять формирование структуры цеолита, и предпочтительно, если им является основное азотсодержащее соединение, например, четвертичные аммониевые соли и основания, такие как алифатические четвертичные аммониевые соли и основания, и ароматические 45 четвертичные аммониевые соли и основания. Подходящие соединения включают гидроксиды и соли, такие как галогениды, например, бромиды.

Конкретные примеры алифатических четвертичных аммониевых соединений включают тетраалкиламмониевые соединения, например, тетраэтиламмониевые

соединения, тетраалкиламмониевые соли, такие как тетраалкиламмонийгалогениды например, тетраэтиламмонийбромид, и триалкилметиламмониевые соединения, например, триэтилметиламмонийбромид. Конкретные примеры ароматических четвертичных аммониевых соединений включают фенил- или

5 бензилтриалкиламмониевые соединения, например, бензилтриметиламмонийбромид или фенилтриметиламмонийбромид, или фенил- или бензилтетраалкиламмониевые соединения.

Предпочтительным органическим направляющим реагентом для формирования структуры является тетраэтиламмонийбромид.

10 Однако в качестве органического направляющего реагента для формирования структуры можно использовать другие основные азотсодержащие соединения, такие как гетероциклические соединения, содержащие по меньшей мере одну функциональную аминогруппу, например, морфолины, такие как морфолингидробромид.

Компоненты смеси для синтеза можно добавить к воде в любом порядке.

15 В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения цеолит можно получить из смеси для синтеза, которая содержит диоксид кремния, например, тонкодисперсный диоксид кремния, растворимый в воде алюминат, например, алюминат натрия, гидроксид щелочного металла, например, гидроксид натрия, органический направляющий реагент для формирования структуры, например, четвертичное 20 аммониевое соединение, такое как алифатическое четвертичное аммониевое соединение, например, тетраалкиламмониевое соединение, предпочтительно, тетраэтиламмониевое соединение, и более предпочтительно, тетраалкиламмонийгалогенид, например, тетраэтиламмонийбромид, воду и необязательно источник оксида галлия.

Обычно для поддержания заданного состава цеолита предпочтительно использовать 25 исходные вещества, обладающие известной чистотой и составом, чтобы обеспечивать регулирование состава.

Компоненты объединяют в воде в определенных соотношениях и получают образующую цеолит водную смесь для синтеза. Смесь для синтеза подвергают гидротермической обработке (с использованием или без использования давления) в 30 течение такого времени и при такой температуре, чтобы происходила кристаллизация.

Кристаллизацию можно провести с использованием или без использования давления в статических условиях или при условиях перемешивания, например, при условиях перемешивания, сосуде для проведения реакции, таком как автоклавы, изготовленные из нержавеющей стали, при температуре, равной от примерно 80 до примерно 210°C, 35 в течение времени, достаточного для протекания кристаллизации. Для образования кристаллов цеолита может понадобиться примерно от 30 мин до нескольких недель. Продолжительность кристаллизации зависит от использующейся температуры, причем при использовании более высоких температур требуется менее продолжительные гидротермические обработки.

40 Предпочтительно, если смесь для синтеза выдерживают до тех пор, пока не образуются кристаллы цеолита, например, в течение промежутка времени, составляющего от 6 до 500 ч, при повышенной температуре и при температуре, равной, например, от 80 до 210°C.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения смесь 45 для синтеза подвергают гидротермической обработке при атмосферном давлении при встрихивании, например, при перемешивании.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения смесь для синтеза подвергают гидротермической обработке при температуре, равной от

примерно 150 до примерно 170°C, в течение промежутка времени, составляющего от примерно 80 до примерно 340 ч, необязательно при встряхивании, например, при перемешивании, например, при скорости перемешивания, равной от примерно 200 до примерно 550 об/мин.

5 Обычно кристаллический цеолит образуется в растворе и его можно извлечь по стандартным методикам, таким как, центрифугирование или фильтрование, промыть водой, предпочтительно деионизированной или дистиллированной водой, и сушить. Синтетический цеолит кристаллизуется в виде мелкодисперсного порошка, который обладает рентгенограммой, характерной для цеолита конкретного типа.

10 Для получения необходимого цеолита можно регулировать отношения количеств компонентов смеси для синтеза. В случае морденита, можно использовать следующие молярные отношения количеств компонентов смеси для синтеза, представленные в виде отношений количеств оксидов:

SiO₂/M₂O₃: от 10 до 100, предпочтительно от 20 до 60,

15 H₂O/Al₂O₃: от 500 до 3000,

HPC/Al₂O₃: от 1 до 15,

Na₂O/Al₂O₃: от 1 до 15, например, от 1 до 10,

где М обозначает трехвалентный металл, выбранный из числа одного или большего количества следующих: Al, Ga, В и Fe; НРС обозначает органический направляющий реагент для формирования структуры, предпочтительно основное азотсодержащее соединение.

20 Предпочтительно, если морденит, содержащий галлий в качестве элемента каркасной структуры, можно получить из смеси для синтеза, содержащей тонкодисперсный диоксид кремния, гидроксид натрия, алюминат натрия, нитрат галлия и алифатическое четвертичное аммониевое соединение, такое как тетраэтиламмонийбромид.

25 В результате процедуры кристаллизации извлеченный цеолит содержит внутри его микропор органический направляющий реагент для формирования структуры, использующийся в смеси для синтеза. Кристаллическая структура по существу окружает органический направляющий реагент для формирования структуры.

30 Чем в большей степени органический направляющий реагент для формирования структуры обогащен углеродом, тем большее выраженное в мас. % количество углерода будет содержаться в свежесинтезированном цеолите. Обычно цеолиты, синтезированные с использованием органических направляющих реагентов для формирования структуры,

35 которые являются ароматическими соединениями, вероятно, содержат большее количество углерода, чем цеолиты, полученные с использованием алифатических соединений в качестве направляющих реагентов для формирования структуры. Установлено, что свежесинтезированный цеолит, полученный с использованием основных азотсодержащих соединений в качестве органических направляющих

40 реагентов для формирования, может содержать примерно 4 мас. % или большее количество углерода, например, от примерно 4 до примерно 5 мас. % углерода. Примеры основных азотсодержащих соединений, которые обычно обеспечивают от примерно 4 до примерно 5 мас. % углерода в свежесинтезированном цеолите, включают алифатические четвертичные аммониевые соединения, такие как

45 тетраэтиламмонийбромид, триэтилметиламмонийбромид и 1,4-бис(триэтиламмоний) бутандибромид, ароматические четвертичные аммониевые соединения, например, бензилtrimетиламмонийбромид, и гетероциклические соединения, содержащие функциональную аминогруппу, такие как морфолины, например,

морфолингидробромид. Количество углерода, содержащегося в цеолите, можно определить по обычной методике элементного анализа.

Обычно цеолиты, полученные в присутствии органических направляющих реагентов для формирования структуры, как катализаторы являются неактивными. Предполагают, что это обусловлено наличием молекул направляющего реагента для формирования структуры в порах цеолита, которые фактически препятствуют доступу молекул реагента к активным центрам цеолита. Таким образом, обычно свежесинтезированные цеолиты обрабатывают для удаления органических направляющих реагентов для формирования структуры из их микропористых каналов. Это обычно проводят путем термической обработки, такой как прокаливание или нагревание свежесинтезированного цеолита при повышенной температуре, обычно при температурах, равных 500°C и выше. Однако также можно использовать альтернативные методики. Например, в EP 1101735 описана методика удаления реагентов для матричной сборки из синтетических цеолитов путем обработки цеолитов растворителями в паровой фазе при низкой температуре. Удаление органического направляющего реагента для формирования структуры из цеолита цеолит увеличивает объем его микропор и обычно увеличивает его до превышающего 0,01 мл/г.

Если не ограничиваться теоретическим соображениями, то можно предположить, что в способах карбонилирования, предлагаемых в настоящем изобретении, активные 20 центры, необходимые для протекания химической реакции между молекулами реагентов, таких как диметиловый эфир иmonoоксид углерода, доступны с поверхности цеолита и поэтому для того, чтобы протекала реакция карбонилирования, нет необходимости обеспечивать молекулам реагентов доступ к активным центрам через пористые каналы цеолита. Неожиданно оказалось, что цеолитные катализаторы, предлагаемые в 25 настоящем изобретении, обеспечивают лучшую селективность образования продукта - метилацетата по сравнению с таким же цеолитами, из которых удаляли или в основном удаляли направляющий реагент для формирования структуры. В частности, цеолитные катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении, обеспечивают улучшенную 30 селективность образования продукта - метилацетата и увеличенную селективность образования побочных продуктов, таких как углеводороды, в особенности при запуске или вскоре после запуска реакции карбонилирования.

Как описано выше, в настоящем изобретении органический направляющий реагент для формирования структуры, использующийся для получения цеолита, затем не удаляют или в основном не удаляют из свежесинтезированного цеолита, например, путем 35 термической обработки, такой как прокаливание. Органический направляющий реагент для формирования структуры остается или частично остается в цеолитах, предлагаемых в настоящем изобретении, чтобы обеспечивать объем микропор цеолита, равный 0,01 мл/г или менее, например, находящийся в диапазоне от 0,00 до 0,01 мл/г. Поэтому 40 цеолитные катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении, можно с успехом использовать в способах карбонилирования, предлагаемых в настоящем изобретении, в свежесинтезированном или непрокаленном виде.

В некоторых или во всех вариантах осуществления настоящего изобретения свежесинтезированный цеолит обладает объемом микропор, находящимся в диапазоне от 0,00 до 0,01 мл/г, и содержанием углерода, составляющим 4 мас. % или более, 45 например, содержанием углерода, составляющим от примерно 4 до примерно 5 мас. %.

Катионы в свежесинтезированном цеолите, такие как катионы щелочных или щелочноземельных металлов, можно в достаточной степени, по меньшей мере частично

заменить по методикам, хорошо известным в данной области техники, путем ионного обмена с другими катионами. Предпочтительные заменяющие катионы включают аммониевые ионы.

В настоящем изобретении предпочтительно, если используют свежесинтезированный цеолит, обладающий объемом микропор, равным от 0,00 мл/г до 0,01 мл/г, в форме, в которой произошел ионный обмен, такой как аммониевая форма или водородная форма цеолита. Подходящие примеры включают формы морденита, в которых произошел ионный обмен, такие как аммониевая форма морденита или водородная форма морденита.

Ионный обмен можно провести один или большее количество раз путем введение во взаимодействие свежесинтезированного цеолита с водным раствором, содержащим заменяющие катионы, такие как аммониевые ионы. Обычно ионный обмен проводят при температурах, находящихся в диапазоне от 25 до 100°C, в течение подходящего промежутка времени, например, в течение от 1 до 6 ч. Степень ионного обмена можно менять путем изменения времени взаимодействия, концентрации раствора, содержащего заменяющие катионы, и температуры.

Подходящие источники аммониевых катионов, включают соли аммония, например, нитрат аммония или хлорид аммония.

После введения во взаимодействие цеолита с водным раствором соли, содержащей необходимые заменяющие катионы, его можно промыть водой и сушить и получить сухой цеолит, содержащий заменяющие катионы, занимающие положения, например, щелочного/щелочноземельного металла. Предпочтительно, если сушку проводят при низких температурах, чтобы предупредить или по меньшей мере уменьшить удаление значительного количества органического направляющего реагента для формирования структуры из микропор цеолита. Поэтому предпочтительными температурами сушки являются температуры ниже 150°C, например, равные от 60 до 120°C.

Свежесинтезированные цеолиты в аммониевой форме можно использовать для катализа карбонилирования диметилового эфираmonoоксидом углерода с получением метилацетата. Смешивание свежесинтезированного цеолита со связующим веществом не является необходимым. Таким образом, настоящее изобретение относится к более простой и поэтому более экономичной методике синтеза катализатора.

Свежесинтезированные цеолиты представляют собой мелкодисперсные кристаллические порошки. Таким образом, может потребоваться увеличить механическую прочность цеолита путем формования цеолита в частицы определенной формы, такие как экструдаты, пеллеты или шарики. Методики формования катализаторов в частицы определенной формы хорошо известны в данной области техники и их можно провести путем получения геля или пасты из порошкообразного цеолита посредством добавления подходящего связующего вещества и последующей экструзии геля или пасты в частицы необходимой формы с последующей сушкой. Порошкообразные цеолиты также можно сформовать в частицы без использования связующего.

Обычно свежесинтезированный цеолит может быть включен в композит со связующим, например, неорганическим оксидом или глиной. Предпочтительные связующие вещества включают оксиды алюминия, алюмосиликаты и диоксиды кремния, например, оксид алюминия типа бомита. Однако также можно использовать другие оксиды, такие как оксиды титана, оксиды циркония, оксиды магния. Подходящие глины включают бентонит и кизельгур.

Отношение содержаний цеолита и связующего вещества может меняться в широких

пределах, но предпочтительно, если цеолит может содержаться в конечном катализаторе в количестве, составляющем от 10 до 90 мас. % в пересчете на массу катализатора, предпочтительно в количестве, составляющем 10 до 65 мас. % в пересчете на массу катализатора.

5 Полученную смесь цеолит-связующее можно экструдировать и получить частицы катализатора необходимого типа и необязательно подвергнуть термической обработке для отверждения связующего и улучшения прочности катализатора и его устойчивости к истиранию.

Термическую обработку цеолитного композита, такую как прокаливание, проводят 10 таким образом, чтобы внутри цеолита осталось достаточное количество органического направляющего реагента для формирования структуры, такое, чтобы объем микропор цеолита поддерживался равным 0,01 мл/г или менее.

Предпочтительно, если условия нагревания, при которых можно обработать 15 включенный в композит цеолит регулируют таким образом, чтобы уменьшить и/или исключить его обработку при температурах выше примерно 500°C в течение продолжительного промежутка времени. Подходящие условия прокаливания включают температуры, находящиеся в диапазоне от 300 до 500°C, предпочтительно в диапазоне от 350 до 450°C.

Катализатор можно прокаливать в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота 20 или гелия, или в окислительной атмосфере, такой как кислород или воздух.

Предпочтительно, если прокаливание включенного в композит цеолита проводят на воздухе, например, в статическом воздухе.

Продолжительность прокаливания может составлять, например, примерно от 10 25 мин до 10 ч.

Прокаливание можно регулировать таким образом, что температуру повышают до конечной температуры прокаливания регулируемым образом. Тщательное регулирование повышения температуры предупреждает или по меньшей мере сводит к минимуму локальный перегрев цеолита. Регулируемое прокаливание можно провести с использованием низких линейных скоростей повышения температуры до необходимой 30 температуры прокаливания, таких как равные менее 10°C/мин, например, линейных скоростей повышения, равных от 1 до 5°C/мин.

Количество органического направляющего реагента для формирования структуры, удаленного из цеолита, можно определить путем сравнения содержания углерода в цеолите до и после термической обработки. Элементный анализ цеолита с определением 35 содержания углерода можно провести по обычным методикам, таким как сжигание на воздухе обладающего известной массой цеолита, измерения количества образовавшегося при сгорании диоксида углерода и расчета выраженного в мас. % количества углерода, содержащегося в цеолите, из количества образовавшегося диоксида углерода.

После прокаливания цеолитного композита катионы, содержащиеся в цеолите, такие 40 как катионы щелочного или щелочноземельного металла, можно по меньшей мере частично заменить на другие катионы путем ионного обмена по методикам, хорошо известным в данной области техники, и так, как это описано выше в настоящем изобретении. Предпочтительные заменяющие катионы включают аммониевые ионы.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения цеолитом, обладающим 45 объемом микропор, равным менее 0,01 мл/г, является морденит в аммониевой форме, включенный в композит по меньшей мере с одним неорганическим оксидным связующим, выбранным из группы, включающей оксиды алюминия, диоксиды кремния и алюмосиликаты, и предпочтительно, если морденитным композитом является

морденитный композит, который в качестве элемента каркасной структуры морденита содержит галлий.

Цеолиты, предлагаемые в настоящем изобретении, при использовании в качестве катализаторов при карбонилировании диметилового эфира монооксидом углерода обладают улучшенными рабочими характеристиками по сравнению с катализаторами предшествующего уровня техники, в особенности в течение индукционного периода реакции карбонилирования.

Таким образом настоящее изобретение также относится к способу получения метилацетата путем введения во взаимодействие диметилового эфира с монооксидом углерода при условиях проведения реакции карбонилирования в присутствии катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, этот катализатор содержит цеолит, обладающий объемом микропор, равным 0,01 мл/г или менее.

Способы карбонилирования с получением метилацетата можно провести путем введения во взаимодействие диметилового эфира и монооксида углерода при условиях проведения реакции карбонилирования в присутствии цеолитных катализаторов, предлагаемых в настоящем изобретении.

Диметиловый эфир, использующийся в способе карбонилирования, может быть в основном чистым диметиловым эфиром. В промышленности диметиловый эфир получают каталитическим превращением синтез-газа (смесей водорода и монооксида углерода) над катализаторами синтеза метанола и дегидратации метанола. Это каталитическое превращение приводит к продукту, который преимущественно содержит диметиловый эфир, но может содержать и некоторое количество метанола.

Использующийся в настоящем изобретении диметиловый эфир может содержать небольшие количества метанола при условии, что количество метанола не столь велико, чтобы подавлять реакцию получения продукта - метилацетата. Предпочтительно, если диметиловый эфир может содержать 5 мас. % или меньшее количество, например 1 мас. % или меньшее количество метанола.

В диметиловый эфир можно включить разбавители. Примеры подходящих разбавителей включают азот, аргон и гелий.

Предпочтительно, если концентрация диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 20 мол. %, например, от 1,5 до 15 мол. % в пересчете на полное количество газов, загружаемых для проведения реакции карбонилирования.

Предпочтительно, если использующийся в способе карбонилирования диметиловый эфир находится в паровой фазе.

Способ карбонилирования можно провести в присутствии водорода.

Монооксид углерода и водород могут являться в основном чистыми, например, такими монооксидом углерода и водородом, как обычно приобретаемые у поставщиков технических газов, или они могут содержать незначительные количества примесей, которые не мешают реакции карбонилирования, таких как метан и диоксид углерода.

Обычно в способе карбонилирования в качестве источника монооксида углерода можно использовать синтез-газ. Синтез-газ представляет собой смесь, содержащую в основном монооксид углерода и водород в разных количествах, но также может содержать небольшие количества диоксида углерода и инертных газов, и он имеется в продаже. Обычные методики получения синтез-газа включают реакции превращения источников углеводородов, такие как паровой риформинг и частичное окисление. Примеры источников углеводородов, использующихся для получения синтез-газа, включают биомассу, природный газ, метан, C₂-C₅-углеводороды, нафту, уголь и тяжелые фракции нефти.

Паровой риформинг обычно включает введение во взаимодействие углеводорода с паром с образованием синтез-газа. Процедура может включать использование катализаторов, таких как катализаторы на основе никеля.

Частичное окисление обычно включает введение во взаимодействие углеводорода

5 с кислородом или кислородсодержащим газом, таким как воздух, с образованием синтез-газа. Частичное окисление проводят с использованием или без использования катализаторов, таких как катализаторы на основе родия, платины или палладия.

Синтез-газ, использующийся в способе карбонилирования, предлагаемом в настоящем изобретении, также необязательно может содержать один или большее количество 10 следующих: диоксид углерода и инертные газы.

Способ карбонилирования можно проводить в присутствии разбавителя. Примеры подходящих разбавителей включают инертные газы, такие как азот, аргон и гелий.

При взаимодействииmonoоксида углерода и диметилового эфира с цеолитным катализатором при условиях проведения реакции карбонилирования инициируется 15 реакция карбонилирования и в качестве продукта реакции получают метилацетат. В реакции карбонилирования водород остается в основном неизрасходованным.

Способ карбонилирования можно провести с использованием monoоксида углерода и водорода при разных молярных отношениях количеств, включая использование 20 эквимолярных количеств. Предпочтительно, если молярное отношение количества monoоксида углерода к количеству водорода находится в диапазоне от 1:3 до 15:1, например, в диапазоне от 1:2 до 10:1, таком как от 1:2 до 4:1.

Поскольку вода может подавлять карбонилирование диметилового эфира с 25 образованием метилацетата способ карбонилирования предпочтительно проводят во в основном безводной среде. Поэтому предпочтительно, если для ограничения содержания воды в реакционных смесях для карбонилирования все реагенты, включая диметиловый эфир и monoоксид углерода, и катализатор сушат до их использования в способе карбонилирования. Предпочтительно, если в способе карбонилирования 30 концентрация воды составляет менее 1 мол. %, предпочтительно менее 0,5 мол. %, более предпочтительно менее 0,2 мол. % и наиболее предпочтительно менее 0,1 мол. % в пересчете на полное количество газов, загружаемых для проведения способа карбонилирования.

Предпочтительно, если способ карбонилирования проводят при температуре, равной от примерно 200 до примерно 350°C, например, равной от примерно 240 до примерно 320°C, такой как равной от 260 до 300°C.

35 Способ карбонилирования можно провести при давлении, равном от 1 до 100 бар избыточного давления, таком как равном от 10 до примерно 100 бар избыточного давления, например, равном от 20 до 80 бар избыточного давления, например, равном от 60 до 70 бар избыточного давления.

Предпочтительно, если способ карбонилирования проводят при температуре, равной 40 примерно 240 до примерно 320°C, такой как равной от 260 до 300°C, и при полном давлении, равном от примерно 20 до примерно 80 бар избыточного давления, например, равном от 60 до 70 бар избыточного давления.

Предпочтительно, если способ карбонилирования проводят при полной часовой 45 объемной скорости газа (ЧОСГ), равной от примерно 500 до примерно 40000 ч⁻¹, например, равной от примерно 2000 до примерно 10000 ч⁻¹.

Предпочтительно, если способ карбонилирования проводят в основном при отсутствии галогенидов, таких как йодид. Термин "в основном при отсутствии" означает, что полное количество галогенида, например, йодида, содержащегося в газах,

загружаемых для проведения способа, и в катализаторе, составляет менее 500 част./млн, предпочтительно менее 100 част./млн.

При необходимости для удаления содержащихся в них примесей диметиловый эфир, моноксид углерода и, если он содержится, водород можно ввести во взаимодействие с защитным слоем непосредственно перед введением во взаимодействие со слоем катализатора. Подходящие защитные слои включают оксид алюминия.

Предпочтительно, если способ карбонилирования проводят в виде парофазного способа, например, в виде способа в неподвижном слое. Если способ проводят в виде парофазного способа, то до загрузки в зону реакции сырье может находиться в жидкой фазе. Однако до введения во взаимодействие с катализатором может потребоваться испарение жидкофазных компонентов, например, путем использования устройства для предварительного нагрева.

Способ карбонилирования можно провести в зоне реакции путем пропускания газообразной загрузки, содержащей диметиловый эфир, моноксид углерода и, если его используют, водород, через один или большее количество неподвижных слоев катализатора, поддерживаемых при необходимой температуре проведения реакции. Разумеется, следует понимать, что зоной реакции может являться один или большее количество отдельных реакторов, между которыми расположены подходящие устройства для обеспечения того, чтобы на входе в каждый реактор поддерживалась необходимая температура проведения реакции.

Перед использованием катализатор можно активировать, например, путем нагревания катализатора до необходимой температуры проведения реакции и в течение любого необходимого промежутка времени в атмосфере одного или большего количества следующих: моноксид углерод, водород и инертные газы, такие как азот и гелий.

В способе карбонилирования в качестве основного продукта реакции получают метилацетат. Продукт реакции может дополнительно содержать дополнительные компоненты, такие как один или большее количество следующих: уксусная кислота, непрореагировавший диметиловый эфир, непрореагировавший моноксид углерода и водород. По меньшей мере, некоторое количество метилацетата можно превратить в уксусную кислоту по методикам, известным в данной области техники, например, путем реакции гидролиза.

Предпочтительно, если продукт реакции, полученный способом карбонилирования, содержащий метилацетат, извлекают из зоны реакции в форме пара. Метилацетат можно извлечь из продукта реакции по любой подходящей методике, такой как конденсирование пара и получение жидкой фракции, содержащей метилацетат, и неконденсирующуюся газообразную фракцию. Затем газообразную и жидкую фракции можно разделить по известным методикам, таким как методики с использованием газожидкостных сепараторов или сепараторов с тангенциальным впусканым отверстием.

Метилацетат, извлеченный из продукта реакции, полученного способом, можно продать без обработки или его можно использовать в последующих химических реакциях. Например, некоторое количество извлеченного метилацетата или весь извлеченный метилацетат можно превратить в уксусную кислоту, например, путем реакции гидролиза. Реакции гидролиза известны в данной области техники и они включают, например, реакционную дистилляцию в присутствии кислотного катализатора.

Способ можно осуществлять в виде непрерывного или периодического способа, предпочтительно в виде непрерывного способа.

Настоящее изобретение проиллюстрировано с помощью приведенных ниже

неограничивающих примеров.

Пример 1

Получение катализатора

Катализатор А (не соответствующий настоящему изобретению)

5 Содержащий Ga и Al H-морденит получали в автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали, объемом 4 л при условиях гидротермической обработки из смеси для синтеза, содержащей гидроксид натрия, диоксид кремния, алюминат натрия, нитрат галлия и направляющий реагент для формирования структуры -тетраэтиламмонийбромид.

10 133,6 г SiO_2 (тонкодисперсный диоксид кремния) добавляли к 40,5 г NaOH , растворенного в 1080 г воды, и перемешивали в течение 1 ч. При перемешивании к смеси $\text{SiO}_2/\text{NaOH}/\text{вода}$ добавляли водный раствор тетраэтиламмонийбромида (56,8 г растворяли в 180 г воды) и перемешивали в течение 1 ч. К смеси $\text{SiO}_2/\text{NaOH}/\text{вода}/$ тетраэтиламмонийбромид добавляли водный раствор $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (36,12 г гидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ производства фирмы Aldrich растворяли в 210 г воды) и перемешивали в течение 30 мин. К смеси $\text{SiO}/\text{NaOH}/\text{вода}/$ тетраэтиламмонийбромид/ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ добавляли водный раствор алюмината натрия (3 г NaAlO_2 растворяли в 210 г воды) и перемешивали в течение 1 ч. Затем полученную смесь переносили в автоклав, изготовленный из нержавеющей стали, объемом 4 л и подвергали гидротермической обработке в течение 14 дней путем ее выдерживания при температуре, равной 150°C, при перемешивании со скоростью, равной 200 об/мин. Полученный осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой и затем сушили в сушильном шкафу при 110°C. Элементный анализ высущенного цеолита показал, что он содержал примерно 5 мас. % углерода.

15 25 Отношение диоксид кремния : оксид алюминия равнялось 100. Высущенный цеолит прокаливали при 550°C в течение 12 ч в статическом воздухе для удаления органического направляющего реагента для формирования структуры. Прокаленный цеолит превращали в аммониевую форму путем проведения трех последовательных процедур ионного обмена с использованием 1М раствора NH_4NO_3 (водный) при 80°C в течение 1 ч. Цеолит, в котором произошел обмен на аммоний, промывали и фильтровали с использованием деионизированной воды, сушили в сушильном шкафу при 110°C и затем прокаливали в статическом воздухе при 500°C в течение 3 ч и получали содержащий Ga и Al H-морденит.

30 35 Цеолит прессовали при давлении, равном 12 т, в пресс-форме диаметром 32 мм с использованием пневматического пресса и измельчали и просеивали до получения фракций с частицами размером от 100 до 160 мкм.

Элементный анализ катализатора А показал, что он содержал менее 0,1 мас. % углерода.

40 Катализатор В

Катализатор В получали путем повторения процедуры получения катализатора А вплоть до прокаливания цеолита при 550°C. Эту стадию прокаливания исключали из процедуры получения катализатора В, чтобы сохранить органический направляющий реагент для формирования структуры внутри пор цеолита. Процедуру получения 45 продолжали следующим образом. 4 г Высущенного свежесинтезированного цеолита превращали в аммониевую форму путем проведения трех последовательных процедур ионного обмена с использованием 1М раствора NH_4NO_3 (водный) при 80°C в течение 1 ч. Цеолит, в котором произошел обмен на аммоний, промывали и фильтровали с

использованием деионизированной воды, сушили в сушильном шкафу при 110°C и получали содержащий Ga и Al NH₄-морденит. Этот цеолит прессовали при давлении, равном 12 т, в пресс-форме диаметром 32 мм с использованием пневматического пресса и измельчали и просеивали до получения фракций с частицами размером от 100 до 160 мкм.

Элементный анализ катализатора В показал, что он содержал 4,9 мас. % углерода, и это указывало на то, что >99% органического направляющего реагента для формирования структуры находилось внутри его структуры.

Характеристика катализаторов

Физико-химические характеристики катализаторов А и В определяли путем исследования адсорбции азота, проводимой при 77К в аппарате Micromeritics Tristar 3000, снабженном программным обеспечением Tristar 3000 v6.01 для анализа данных. До проведения исследования образцы катализаторов дегазировали в вакууме при 60°C в течение 30 мин и затем при 120°C в течение 16 ч.

Площадь поверхности БЭТ (удельная площадь поверхности, определенная по изотерме Брунауэра-Эметта-Теллера) ($S_{БЭТ}$) определяли по данным в диапазоне относительных давлений $p/p_0=0,01-0,05$ с помощью опубликованной модели [S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309].

Для определения объема микропор ($V_{микропор}$) и площади наружной поверхности ($S_{наружная}$) применяли методику t-plot с использованием аппроксимированного диапазона толщины, составляющего 0,35-0,5 нм [B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319].

Объем мезопор ($V_{мезопор}$) рассчитывали путем вычитания объема микропор из полного объема пор (определенного с использованием полученного по данным адсорбции одного значения полного объема пор; $p/p_0>0,98$).

Элементный анализ для определения содержания углерода в свежесинтезированном цеолите проводили путем сжигания образца с использованием элементного анализатора Exeter Analytical CE440 CHN.

Физико-химические характеристики катализаторов А и В приведены в представленной ниже таблице 1.

Таблица 1

	$S_{БЭТ}$ ($м^2/г$)	$S_{наружная}$ ($м^2/г$)	$V_{микропор}$ (мл/г)	$V_{мезопор}$ (мл/г)	Содержание углерода (мас.%)
Катализатор А	420	39	0,14	0,06	<0,1
Катализатор В	29	20	0,00	0,07	4,9

Реакция карбонилирования

Каждый из катализаторов А и В использовали для катализа реакций карбонилирования диметилового эфираmonoоксидом углерода, проводимых следующим образом. Реакции карбонилирования проводили в проточной реакторной установке высокого давления, состоящей из 16 одинаковых изотермических параллельных противоточных трубчатых реакторов типа, описанного, например, в WO 2006107187. 100 мкл (0,07 г) Катализатора помещали в реактор на слой спеченного металла (размер пор составлял 20 мкм). Сверху на катализатор помещали 100 мкл гамма-оксида алюминия и оставшееся в реакторе пространство заполняли карборундом. Катализатор активировали путем его нагревания при атмосферном давлении до температуры, равной 300°C, при подаче газообразной смеси monoоксида углерода, водорода и гелия при

молярном отношении, составляющем 1:2:0,1, при скорости потока газа, равной 6,1 мл/мин. Затем давление в реакторе повышали до 60 бар избыточного давления и в течение 2 ч давали установится равновесию, после чего активацию катализатора считали завершенной и газообразную загрузку заменяли на газообразную загрузку для 5 карбонилирования, содержащую 29 мол. % монооксида углерода, 58,2 мол. % водорода, 2,8 мол. % Не, 5 мол. % CO₂ и 5 мол. % диметилового эфира, подаваемую при скорости потока газа, равной 6,7 мл/мин. Реакции карбонилирования позволяли протекать при этих условиях в течение 188 ч.

Выходной поток из реактора анализировали путем его периодического пропускания 10 через газовый хроматограф Interscience Trace, снабженный одним пламенным ионизационным детектором (ПИД), содержащим колонку Rtx-1, 1 мкм (20 м × 0,32 мм) и колонку Rtx-wax, 0,25 мкм (2 м × 0,32 мм), и двумя детекторами теплопроводности (ДТП); первый ДТП содержал колонку Carboxen 1010 (2 м × 0,32 мм) и колонку Carboxen 1010 (28 м × 0,32 мм) и второй ДТП содержал колонку Poraplot U (2 м × 0,32 мм) и 15 колонку Poraplot Q (12 м × 0,32 мм).

В представленной ниже таблице 2 показано влияние использования цеолита, предлагаемого в настоящем изобретении, на выход за один проход в единицу времени (ВПВ) для метилацетата (MeOAc), уксусной кислоты (AcOH) и C₁-C₃-углеводородов, 20 а также на селективности образования ацетилированных продуктов.

Таблица 2

Катализатор	Время проведения реакции, ч	ВПВ для MeOAc, г/кг/ч	ВПВ для AcOH, г/кг/ч	ВПВ для C ₁ -C ₃ -углеводородов, г/кг/ч	Селективность, %
A	2,6	6	239	85	32,3
B	3,0	496	23	2	96,4
A	9,3	264	277	34	67,3
B	9,8	922	72	6	94,2
A	175,6	783	47	5	95,4
B	176,1	797	41	3	96,8

Катализатор B обеспечивает высокую селективность образования ацетилированных продуктов в начале протекания реакции и продуктом в основном является метилацетат.

35 В отличие от этого, использование катализатора A в тот же момент времени приводит к образованию значительного количества углеводородных побочных продуктов и продуктом в основном является уксусная кислота.

Пример 2

Получение катализатора C

40 133,35 г SiO₂ (Cab-osil M5, тонкодисперсный диоксид кремния) диспергировали в 900 г воды. К дисперсии диоксида кремния добавляли водный раствор тетраэтиламмонийбромида (56,82 г растворяли в 180 г воды) и тщательно перемешивали в течение 1 ч. Через 1 ч к смеси добавляли водный раствор NaOH (40,71 г растворяли в 180 г воды) и тщательно перемешивали в течение 90 мин. Через 90 мин к смеси при 45 перемешивании добавляли водный раствор NaAlO₂ (17,51 г NaAlO₂ (Fischer Scientific GP grade) растворяли в 210 г H₂O) и затем смесь перемешивали в течение еще 1 ч и затем ее переносили в автоклав, изготовленный из нержавеющей стали, объемом 4 л, в котором ее подвергали гидротермической обработке в течение 3,5 дней при 170°C и скорости

перемешивания, равной 550 об/мин. Через 3,5 дня образовывались кристаллы цеолита, которые отделяли от маточного раствора фильтрованием и затем промывали деионизированной водой и сушили в сушильном шкафу при 90°C. 10 г Высушенного цеолита (молярное отношение диоксид кремния : оксид алюминия равнялось 13,5)

5 обрабатывали путем проведения процедуры обмена на аммоний путем его обработки водным раствором NH_4NO_3 (100 мл, 1 М), нагревали при 80°C и смесь перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Полученную суспензию фильтровали и твердое вещество промывали с помощью NH_4NO_3 . Эту процедуру обмена на аммоний повторяли 10 еще дважды. На заключительной стадии фильтрования твердое вещество промывали деионизированной водой вместо NH_4NO_3 , затем промытое твердое сушили в сушильном шкафу при 90°C в течение 24 ч. Высушенное твердое вещество представляло собой аммониевую форму морденита.

Элементный анализ катализатора С показал, что он содержал 4,7 мас. % углерода, 15 и это указывало на то, что >99% органического направляющего реагента для формирования структуры находилось внутри его структуры. Объем микропор ($V_{\text{мезопор}}$) катализатора С найден равным 0,01 мл/г.

Реакция карбонилирования

Катализатор С использовали для катализа реакции карбонилирования диметилового эфираmonoоксидом углерода, проводимой следующим образом. Реакции карбонилирования проводили в проточной реакторной установке высокого давления, состоящей из 64 одинаковых изотермических параллельных противоточных трубчатых реакторов типа, описанного, например, в WO 2006107187. Реакторы объединяли в 4 блока по 16 реакторов, каждый блок обладал независимым регулятором температуры. 25 В каждом реакторе 100 мкл катализатора С (прессованного и просеянного с отбором фракции с частицами размером 100-160 мкм) помещали на слой спеченного металла с порами размером 20 мкм, что обеспечивало ЧОСГ, равную 4000 ч^{-1} . Катализатор активировали путем его нагревания при атмосферном давлении до температуры, равной 100°C в потоке инертного газа при скорости потока, равной 6,7 мл/мин в каждом 30 реакторе, и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем давление в реакторах повышали до 70 бар избыточного давления и в течение 1 ч давали установится равновесию, после чего активацию катализатора считали завершенной. Реакторы нагревали до температуры, равной 260°C, и поток инертного газа заменяли на газообразную загрузку для реакции карбонилирования, содержащую 43,5 мол. % 35 monoоксида углерода, 43,5 мол. % водорода, 6 мол. % диметилового эфира, 5 мол. % N_2 и 2 мол. % He , которую подавали в течение 2 ч. Через 2 ч газообразную загрузку заменяли на содержащую 43,5 мол. % monoоксида углерода, 43,5 мол. % водорода, 10 мол. % диметилового эфира, 1 мол. % N_2 и 2 мол. % He , которую подавали в течение 40 22 ч. Через 22 ч газообразную загрузку заменяли на содержащую 29 мол. % monoоксида углерода, 58 мол. % водорода, 10 мол. % диметилового эфира, 1 мол. % N_2 и 2 мол. % He , которую подавали в течение 24 ч, и затем температуру повышали от 260 до 280°C. Реакции карбонилирования позволяли протекать при этих условиях в течение примерно 10 дней.

45 Выходной поток из реактора анализировали путем его пропускания через два газовых хроматографа Interscience Trace. Один газовый хроматограф был снабжен одним детектором теплопроводности (ДТП), содержащим колонку Molsieve 5A (25 м × 0,32 мм), и одним пламенным ионизационным детектором (ПИД), содержащим колонку

DB 624 (28 м × 0,25 мм). Второй газовый хроматограф был снабжен одним ДТП, содержащим колонку Carboxen 1010 (28 м × 0,32 мм), и двумя ПИД; первый ПИД был снабжен колонкой Wax FFAP (18 м × 0,25 мм) и второй ПИД был снабжен колонкой Gaspro (20 м × 25 мм).

5 При 280°C средние выходы за один проход в единицу времени составляли: для метилацетата - 465 г/л/ч; для уксусной кислоты - 9,9 г/л/ч; для C₁-C₃-углеводородов - 1,15 г/л/ч; и средняя селективность образования метилацетата составляла 96,9%.

(57) Формула изобретения

- 10 1. Способ карбонилирования, предназначенный для получения метилацетата, который при запуске включает введение во взаимодействие диметилового эфира с монооксидом углерода при условиях проведения реакции карбонилирования при температуре, равной от 200 до 350°C, в присутствии катализатора, который содержит цеолит, обладающий объемом микропор, равным от 0,00 до 0,01 мл/г, и этот цеолит содержит по меньшей мере один канал, который образован 8-членным кольцом.
- 15 2. Способ по п. 1, в котором образованный 8-членным кольцом канал соединен по меньшей мере с одним каналом, образованным кольцом, содержащим 10 или 12 элементов.
- 20 3. Способ по п. 1 или 2, в котором цеолит выбран из числа цеолитов, обладающих типом каркасной структуры MOR, FER, CHA, OFF, MFS и GME.
- 25 4. Способ по п. 1, в котором цеолит находится в форме, в которой произошел ионный обмен.
5. Способ по п. 4, в котором формой, в которой произошел ионный обмен, является аммониевая или водородная форма.
- 30 6. Способ по п. 3, в котором цеолит обладает каркасной структурой типа MOR и является морденитом.
7. Способ по п. 6, в котором морденит находится в аммониевой форме.
8. Способ по п. 6 или 7, в котором морденит в качестве элементов каркасной структуры содержит кремний, алюминий и по меньшей мере один из следующих: галлий, бор и железо.
- 35 9. Способ по п. 8, в котором элементами каркасной структуры являются кремний, алюминий и галлий.
10. Способ по п. 1, в котором цеолит содержит 4 мас.% или большее количество углерода.
- 35 11. Способ по п. 10, в котором цеолит содержит от 4 до 5 мас.% углерода.
12. Способ по п. 1, в котором цеолитом является непрокаленный цеолит.
13. Способ по п. 1, в котором цеолит включен в композит со связующим веществом.
14. Способ по п. 1, где цеолит получают из смеси для синтеза, содержащей источник диоксида кремния, источник оксида алюминия, источник щелочного или
- 40 40. щелочноземельного металла, воду и по меньшей мере один органический направляющий реагент для формирования структуры.
15. Способ по п. 1, где цеолит получают способом, включающим стадии:
- (i) получения цеолита из смеси для синтеза, которая содержит органический направляющий реагент для формирования структуры;
- 45 (ii) обработки свежесинтезированного цеолита водным раствором, содержащим аммониевые ионы;
- (iii) сушки обработанного аммонием цеолита; и
- где органический направляющий реагент для формирования структуры не удаляют

или в основном не удаляют из цеолита.

16. Способ по п. 15, где органический направляющий реагент для формирования структуры не удаляют или в основном не удаляют из свежесинтезированного цеолита путем термической обработки.

5 17. Способ по п. 15 или 16, где органическим направляющим реагентом для формирования структуры является основное азотсодержащее соединение.

18. Способ по п. 17, где основное азотсодержащее соединение выбрано из числа четвертичных аммониевых солей и оснований.

19. Способ по п. 18, где четвертичным аммониевым соединением является 10 тетраалкиламмониевое соединение.

20. Способ по п. 19, где тетраалкиламмониевым соединением является соль тетраалкиламмония.

21. Способ по п. 20, где солью тетраалкиламмония является тетраалкиламмонийбромид.

15 22. Способ по п. 14 или 15, где смесь для синтеза дополнительно содержит источник оксида галлия.

23. Способ по п. 1, где способ карбонилирования проводят в присутствии водорода.

24. Способ по п. 23, в котором молярное отношение количестваmonoоксида углерода к количеству водорода находится в диапазоне от 1:3 до 15:1.

20 25. Способ по п. 23 или 24, в котором источником monoоксида углерода является синтез-газ.

26. Способ по п. 1, в котором вода содержится в концентрации, составляющей менее 1 мол.% в пересчете на полное количество газов, загружаемых для проведения способа карбонилирования.

25 27. Способ по п. 1, где способ проводят при температуре, равной от 240 до 320°C, и при полном давлении, равном от 20 до 80 бар избыточного давления.

28. Способ по п. 1, где способ проводят в виде парофазного способа.

30

35

40

45