



(51) МПК
B01J 29/22 (2006.01)
B01J 29/24 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009143553/04**, **23.04.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.04.2007 EP 07251767.5

(43) Дата публикации заявки: **10.06.2011** Бюл. № 16

(45) Опубликовано: **27.07.2012** Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 50022538 B**, **31.07.1975**. **WO 2006121778 A1**, **16.11.2006**. **EP 1268061 B1**, **29.11.2006**. **EP 1206434 B1**, **26.05.2004**. **RU 2183619 C2**, **20.06.2002**. **RU 2170724 C1**, **20.07.2001**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **26.11.2009**

(86) Заявка РСТ:
GB 2008/001420 (23.04.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/132441 (06.11.2008)

Адрес для переписки:

**105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2,
 стр. 1, секция 1, 3-й этаж, "Евромаркпат"**

(72) Автор(ы):

**ДИТЦЕЛЬ Эверт Ян (GB),
 СЕЙПКЕС Андре Хармен (NL),
 САНЛИ Джон Гленн (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

БП КЕМИКЭЛЗ ЛИМИТЕД (GB)

(54) СПОСОБ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

(57) Реферат:

Изобретения относятся к катализаторам получение метилацетата и способу получения метилацетата. Описан способ получения метилацетата, включающий карбонилирование сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода при практическом отсутствии воды в присутствии морденитного катализатора, в который ионным обменом или иным способом введен по меньшей мере один из следующих элементов: серебро и медь и в котором в морденит также ионным обменом или иным способом введена платина в количестве, составляющем от 0,05 до 10

мольн.% по отношению к алюминию. Описан катализатор получения метилацетата карбонилированием сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода в практически безводных условиях, который готовят одновременным ионным обменом или пропиткой аммониевой или водородной формы морденита платиной и по меньшей мере одним из металлов - серебром и медью, сушкой и/или прокаливанием пропитанного/подвергнутого ионному обмену морденита, причем катализатор включает платину в количестве от 0,05 до 10 мольн.% по отношению к алюминию и катализатор

приготовленный ионным обменом или пропиткой аммониевой или водородной формы морденита по меньшей мере одним из металлов - серебром и медью, сушкой и/или прокаливанием пропитанного/подвергнутого ионному обмену морденита с получением содержащего медь и/или серебро морденита, с последующим ионным обменом или пропиткой

содержащего медь и/или серебро морденита платиной, причем катализатор включает платину в количестве от 0,05 до 10 мольн.% по отношению к алюминию. Технический результат - повышение каталитической активности. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил., 2 пр.

RU 2 4 5 7 0 3 0 C 2

RU 2 4 5 7 0 3 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 29/22 (2006.01)
B01J 29/24 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009143553/04, 23.04.2008**

(24) Effective date for property rights:
23.04.2008

Priority:

(30) Convention priority:
26.04.2007 EP 07251767.5

(43) Application published: **10.06.2011 Bull. 16**

(45) Date of publication: **27.07.2012 Bull. 21**

(85) Commencement of national phase: **26.11.2009**

(86) PCT application:
GB 2008/001420 (23.04.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/132441 (06.11.2008)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
seksija 1, 3-j ehtazh, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):

**DITTSel' Ehvert Jan (GB),
SEJPKES Andre Kharmen (NL),
SANLI Dzhon Glenn (GB)**

(73) Proprietor(s):

BP KEMIKELZ LIMITED (GB)

(54) METHOD FOR CARBONYLATION OF DIMETHYL ETHER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to catalysts for producing methyl acetate and a method of producing methyl acetate. Described is a method of producing methyl acetate, involving carbonylation of dimethyl ether-based material with carbon monoxide with almost no water in the presence of a mordenite catalyst in which at least one of the following elements is introduced using an ion exchange or some other method: silver and copper, and in which platinum is also introduced into the mordenite via an ion exchange or some other method in amount of 0.05-10 mol % with respect to aluminium. Described is a catalyst for producing methyl acetate via carbonylation of dimethyl ether-based material with carbon monoxide in virtually anhydrous conditions, which is prepared via simultaneous ion exchange or saturation of the ammonium or hydrogen form of

mordenite with platinum and at least one of the metals - silver and copper, drying and/or calcination of the mordenite which has been saturated or subjected to ion exchange, wherein the catalyst contains platinum in amount of 0.05-10 mol % with respect to aluminium and a catalyst prepared via ion exchange or saturation of the ammonium or hydrogen form of mordenite with at least one of the metals - silver and copper, drying and/or calcination of the mordenite which has been saturated or subjected to ion exchange to obtain copper- and/or silver-containing mordenite, followed by ion exchange or saturation of the copper- and/or silver-containing mordenite with platinum, wherein the catalyst contains platinum in amount of 0.05-10 mol % with respect to aluminium.

EFFECT: high catalytic activity.

15 cl, 1 tbl, 2 dwg, 2 ex

Настоящее изобретение представляет собой способ получения метилацетата по реакции диметилового эфира с монооксидом углерода в присутствии цеолитного катализатора.

5 Процессы жидкофазного карбонилирования, например карбонилирования метанола и/или его реакционноспособных производных в присутствии гомогенных катализаторов с получением уксусной кислоты, работают в промышленном масштабе. Также известны газофазные процессы карбонилирования с использованием метанола и диметилового эфира с применением гетерогенных катализаторов.

10 В EP-A-0596632 описан способ парофазного карбонилирования метанола с получением уксусной кислоты при высоких температурах и давлениях в присутствии морденитного катализатора, содержащего медь, никель, иридий, родий или кобальт.

15 В WO 01/07393 описан способ каталитической конверсии сырья, содержащего монооксид углерода и водород, с получением по меньшей мере одного спирта, простого эфира и их смесей, и реакции монооксида углерода с по меньшей мере одним из следующих веществ: спирт, простой эфир и их смеси в присутствии катализатора, выбранного из твердых суперкислот, гетерополикислот, глин, цеолитов и молекулярных сит, в отсутствие галогенидного промотора, при таких температурах и 20 давлениях, которые обеспечивают получение по меньшей мере одного из следующих веществ: сложный эфир, кислота, ангидрид кислоты и их смеси. Однако применение цеолитов в качестве катализаторов реакции карбонилирования не описано.

25 В WO 2005/105720 описан способ получения карбоновой кислоты и/или ее сложного эфира или ангидрида карбонилированием алифатического спирта или реакционноспособного производного такого спирта с монооксидом углерода при практическом отсутствии галогенов при температуре, составляющей от 250 до 600°C и давлении, составляющем от 10 до 200 бар, в присутствии морденитного катализатора, модифицированного медью, никелем, иридием, родием или кобальтом и содержащего 30 каркасные элементы - кремний, алюминий, а также по меньшей мере один из следующих элементов: галлий, бор и железо. Применение диметилового эфира в качестве сырья не описано.

35 В WO 2006/121778 описан способ получения низшего алкильного сложного эфира низшей алифатической карбоновой кислоты карбонилированием при практическом отсутствии воды низшего алкильного простого эфира, например диметилового эфира, монооксидом углерода в присутствии морденитного или ферриеритного катализатора. Применение в качестве катализатора морденита, модифицированного присутствием в 40 каркасе галлия, не описано.

40 Принимая во внимание описанное выше состояние данной области техники, по-прежнему сохраняется потребность в улучшенном гетерофазном процессе получения метилацетата из диметилового эфира в практически безводных условиях с применением цеолитного катализатора.

45 Сейчас было обнаружено, что повышенной каталитической активности можно достичь в том случае, если процесс карбонилирования протекает с применением медного и/или серебряного морденитного катализатора, содержащего дополнительно небольшие количества платины.

50 В соответствии с этим настоящее изобретение обеспечивает способ получения метилацетата, включающий карбонилирование сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода при практически безводных условиях в присутствии морденитного катализатора, в который ионным обменом или другим способом введен по меньшей мере один металл, выбранный из меди и серебра, и в котором в морденит

ионным обменом или другим способом введена платина в количестве, составляющем от 0,05 до 10 мольн.% по отношению к алюминию.

5 Диметиловый эфир, используемый в качестве сырья в способе в соответствии с настоящим изобретением, может представлять собой практически чистый диметиловый эфир. В промышленной практике диметиловый эфир получают каталитической конверсией синтез-газа (смеси водорода и монооксида углерода) над катализаторами синтеза метанола и дегидратации метанола. Такая каталитическая конверсия приводит к получению продукта, который содержит преимущественно 10 диметиловый эфир, но может также содержать немного метанола. В способе по настоящему изобретению сырье на основе диметилового эфира может включать небольшие количества метанола, причем содержание метанола в сырье не так велико, чтобы затруднять карбонилирование диметилового эфира в продукт - метилацетат. Было обнаружено, что допустимо присутствие в сырье на основе диметилового 15 эфира 5 мас.% или менее, например, 1 мас.% или менее метанола.

Подходящим образом диметиловый эфир присутствует в концентрации, составляющей от 0,1 до 20 мольн.%, например от 1,5 до 20 мольн.%, например от 1,5 до 10 мольн.%, и от 1,5 до 5 мольн.%, в расчете на общую подачу (включая рециркулирующие количества).

Монооксид углерода может представлять собой практически чистый монооксид углерода, например монооксид углерода, который обычно поставляется поставщиками промышленных газов, или он может содержать примеси, которые не 25 влияют на конверсию диметилового эфира в метилацетат, например азот, гелий, аргон, метан и/или диоксид углерода.

Сырье на основе монооксида углерода может содержать водород. Смеси водорода и монооксида углерода производят в промышленном масштабе паровым реформингом углеводородов и частичным окислением углеводородов. Такие смеси 30 обычно называют синтез-газом. Синтез-газ включает в основном монооксид углерода и водород, но может также содержать небольшие количества диоксида углерода.

Подходящим образом молярное отношение монооксида углерода к водороду может составлять от 1:3 до 15:1, например от 1:1 до 10:1, например от 1:1 до 4:1.

35 Если в процессе присутствует водород, его парциальное давление составляет по меньшей мере 0,1 бар (отн.), например от 1 до 30 бар (отн.).

Молярное отношение монооксида углерода к диметиловому эфиру подходящим образом составляет от 1:1 до 99:1, например от 2:1 до 60:1.

40 Катализатор, используемый в способе по настоящему изобретению, представляет собой морденит, в который ионным обменом или другим способом введена платина и по меньшей мере один из следующих элементов: серебро и медь. Структура морденита хорошо известна и описана, например, в Atlas of Zeolite Framework Types (C.Baerlocher, W.M.Meier, D.H.Olson, 5^e издание. Elsevier, Amsterdam, 2001). Интернет-версия (<http://www.iza-structure.org/databases/>) представляет собой краткое изложение 45 топологических и структурных особенностей цеолитов, включая морденит.

Морденит общедоступен в виде Na-морденита, NH₄-морденита или H-морденита. Перед применением в качестве катализатора в морденит посредством ионного обмена или иным способом вводят платину и один или более из следующих элементов: 50 серебро и медь. Модификацию морденита этими металлами можно проводить любыми способами, например с применением хорошо известной методики ионного обмена, влажной пропиткой и пропиткой по влагоемкости. Если морденит подвергали ионному обмену, до 100% катионообменных центров цеолита может быть обменено

на ионы металлов с помощью хорошо известных методик. Предпочтительно, чтобы любые оставшиеся анионы в мордените представляли собой протоны, поскольку удобно начинать процесс обмена с использованием аммониевой формы или водородной формы цеолита.

5 В качестве альтернативы ионному обмену аммониевую или водородную форму морденита можно пропитывать раствором солей металлов с последующей сушкой. Если применяют аммониевую форму, предпочтительно прокалить морденит после завершения нанесения или нанесения ионным обменом металлов, то есть платины и
10 меди/серебра.

Металлы можно наносить на морденит одновременно или последовательно. Если нанесение осуществляют последовательно, после нанесения каждого металла можно применять стадию прокаливания и/или сушки. После нанесения последнего
15 металлического компонента катализатор можно высушить и/или прокалить. Прокаливание можно осуществлять при высокой температуре, например 500°C. Если нанесение осуществляют последовательно, медь и/или серебро предпочтительно наносят на цеолит перед нанесением платины.

Для пропитки морденита можно применять любые подходящие соли или
20 комплексы меди, серебра и платины. Подходящим образом можно применять растворы нитрата платины (II), ацетата меди, солей меди (II), например нитрата меди (II) и нитрата серебра. Другие подходящие соединения платины, которые можно применять, представляют собой $Pt(NH_3)_4(OH)_2 \cdot H_2O$, ацетилацетонат платины (II) и $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$. В общем, применение комплексов платины, которые содержат
25 противоионы щелочного металла, например $Pt(NO_3)_4(K^+)_2$, не является предпочтительным, поскольку противоионы щелочного металла могут действовать в качестве каталитического яда в реакции карбонилирования.

Количество нанесенного на морденит металла можно выразить как относительное
30 количество металла в грамм-атомах металла на грамм-атом алюминия в мордените. Содержание металла можно также выразить в мольных процентах нанесенного металла по отношению к алюминию в мордените, как отношение:

Металл, мольн.% = $(\text{число грамм-атомов Металла} / \text{число грамм-атомов алюминия}) \times 100$.

35 Так, например, содержание металла в мордените, составляющее 0,55 грамм-атомов меди на алюминий, соответствует содержанию меди в 55 мольн.% по отношению к содержанию алюминия в мордените.

Каждый из металлов, медь и серебро, можно наносить в количестве, составляющем
40 от 1 до 200 мольн.% по отношению к алюминию, например от 50 до 120 мольн.%, например от 50 до 110 мольн.%, подходящим образом от 55 до 120 мольн.%, например от 55 до 110 мольн.%. Общее количество меди и серебра может подходящим образом составлять от 1 до 200 мольн.% по отношению к алюминию, например от 55 до 120
45 мольн.%, например от 55 до 110 мольн.%, или от 50 до 120 мольн.%, например от 50 до 110 мольн.%.

Платину наносят в количестве, составляющем от 0,05 до 10 мольн.% по отношению к алюминию, например от 1 до 10 мольн.%, например от 1 до 5 мольн.%.

Подходящими количествами платины являются от 0,05 до 5 мольн.%, например от 0,05
50 до 2 мольн.%.

Каркасная структура морденита может, в дополнение к каркасным атомам кремния и алюминия, содержать дополнительные элементы, например галлий, железо и/или бор.

Для способа по настоящему изобретению предпочтительно, чтобы соотношение

оксида кремния к оксиду алюминия в мордените составляло по меньшей мере 5, предпочтительно 100 или менее, например от 7 до 40, например от 10 до 30. Если атомы алюминия замещены на элементы, использованные для модифицирования каркасной структуры, предпочтительно, чтобы отношение оксида кремния к X_2O_3 , где X представляет собой трехвалентный элемент, например алюминий, галлий, железо и/или бор, составляло по меньшей мере 5, предпочтительно 100 или менее, например от 7 до 40, например от 10 до 30.

Если морденит содержит дополнительные трехвалентные элементы в каркасной структуре, содержание металла в мордените можно выразить как относительное содержание металла в грамм-атомах металла на грамм-атом общего содержания трехвалентных элементов в мордените. Содержание металла можно также выразить в мольных процентах содержания металла по отношению к общему содержанию трехвалентных элементов в мордените в соответствии со следующей формулой:

Металл, мольн. % = $(\text{грамм-атомы металла} / \text{грамм-атомы общего содержания трехвалентных элементов}) \times 100$.

Процесс проводят в практически безводной среде, то есть при практическом отсутствии воды. При карбонилировании диметилового эфира в метилацетат вода *in situ* не образуется. Вода, как было найдено, ингибирует реакцию карбонилирования диметилового эфира с получением метилацетата. Так, в способе по настоящему изобретению содержание воды поддерживают насколько возможно низким. Чтобы избежать добавления воды в систему, реагенты - диметиловый эфир и монооксид углерода (а также катализатор) - предпочтительно сушат до введения в процесс. Однако присутствие небольших количеств воды допустимо в процессе без отрицательного воздействия на образование метилацетата. Подходящим образом вода может присутствовать в сырье на основе диметилового эфира в количестве 2,5 мас.% или менее, например, 0,5 мас.% или менее.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением можно подходящим образом осуществлять при температуре, составляющей от 100 до 350°C.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять при давлении, составляющем от 1 до 100 бар (отн.), например от 10 до 100 бар (отн.).

Объемная часовая скорость газа (ОЧСГ) подходящим образом составляет от 500 до 40000 ч⁻¹, например от 2000 до 20000 ч⁻¹.

Поскольку реакцию карбонилирования проводят практически в отсутствие воды, предпочтительно высушить морденитный катализатор перед применением.

Катализатор можно высушить, например, нагреванием до температуры от 400 до 500°C. Предпочтительно активировать морденитный катализатор непосредственно перед применением посредством нагревания катализатора при повышенной температуре в течение по меньшей мере одного часа в токе азота, монооксида углерода, водорода или их смесей.

Предпочтительно процесс в соответствии с настоящим изобретением осуществляют практически в отсутствие галогенидов, например иодида. Под выражением «практическое отсутствие» понимают, что общее содержание галогенида, например, содержание иодида в реагирующих газах (диметиловый эфир и монооксид углерода) и в катализаторе составляет менее 500 част./млн., предпочтительно менее 100 част./млн.

Процесс в соответствии с настоящим изобретением подходящим образом осуществляют посредством пропускания паров диметилового эфира и газообразного монооксида углерода через неподвижный слой, псевдооживленный слой или подвижный слой морденитного катализатора, в котором поддерживают требуемую

температуру и давление.

При необходимости сырье на основе диметилового эфира может контактировать с слоем оксида алюминия или корунда, расположенным непосредственно перед слоем морденитного катализатора.

Первичным продуктом процесса является метилацетат, однако можно также получить небольшие количества уксусной кислоты. Метилацетат, полученный способом в соответствии с настоящим изобретением, можно выделить в виде пара и затем сконденсировать его в жидкость.

Метилацетат можно выделять и продавать как таковой, или его можно направить в другие химические процессы. Если метилацетат выделяют из продуктов реакции карбонилирования, некоторое его количество или весь метилацетат можно гидролизовать с получением уксусной кислоты. В качестве альтернативы, весь продукт реакции карбонилирования можно направить на стадию гидролиза и выделить уксусную кислоту из продуктов этой стадии. Гидролиз можно проводить по известным методикам, например, посредством реакционной дистилляции в присутствии кислотного катализатора.

Процесс может протекать как непрерывный или периодический, предпочтительно как непрерывный процесс.

Далее изобретение будет проиллюстрировано со ссылкой на приведенные ниже примеры.

Пример 1

Приготовление катализатора

Приготовление H-морденита

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20 (производства бывшей компании Süd-chemie), прессовали роликовым катком Rowtec при 250 бар с применением всего 4 циклов, затем измельчали и просеивали с получением фракции с размером частиц от 125 до 160 мкм. 2,5 г морденита затем прокаливали в муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин) при следующей программе нагревания: скорость нагрева 1°C/мин до температуры 120°C, выдерживание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры со скоростью 1°C/мин до 500°C, выдерживание при 500°C в течение 180 мин.

Получение морденита, содержащего нанесенное серебро

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20 (производства бывшей компании Süd-chemie), обрабатывали раствором нитрата серебра (I) с получением содержания серебра, составляющего 55 мольн.% по отношению к алюминию в составе морденита.

Готовили пропиточный раствор смешиванием 852 мкл раствора нитрата серебра (I) концентрации 4 моль/л и 3648 мкл воды, его применяли для пропитки 5 г морденита. Потери при прокаливании (ППП, 600°C) морденита определяли (обычно они составляли 10-20%, в данном случае 18,03%) для того, чтобы рассчитать количество воды, адсорбированной морденитом, на основании чего можно определить количество раствора металла, требуемого для достижения желательной концентрации серебра в катализаторе. После пропитки морденит оставляли при комнатной температуре и встряхивали в течение 1 ч. Затем пропитанный серебром морденит переносили в печь с принудительной конвекцией (в атмосфере воздуха) и нагревали до 80°C в течение 20 часов. После стадии сушки пропитанный серебром морденит прокаливали на воздухе с использованием следующей методики: прокаливание в

муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин), скорость нагрева до 120°C составляла 1°C/мин, затем прокаливание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры до 500°C со скоростью 1°C/мин, прокаливание при 500°C в течение 180 мин. Содержащий серебро морденит затем охладжали до комнатной температуры в муфельной печи в токе сухого воздуха 1 л/мин. Затем содержащий серебро морденит аккуратно просеивали через сито с размером отверстий 160 мкм и получали частицы с размером от 125 до 160 мкм.

Получение морденита, содержащего нанесенную медь

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20 (производства бывшей компании Süd-chemie), обрабатывали раствором нитрата меди (II), чтобы получить содержание меди 55 мольн.% по отношению к содержанию алюминия в мордените.

Готовили пропиточный раствор смешиванием 426 мкл раствора нитрата меди (II) с концентрацией 4 моль/л с 1824 мкл воды и применяли этот раствор для пропитки 2,5 г морденита. Потери при прокаливании (ППП, 600°C) морденита определяли (обычно они составляли 10-20%, в данном случае 18,03%) для того, чтобы рассчитать количество воды, адсорбированной морденитом, на основании чего можно определить количество раствора металла, требуемого для достижения желательной концентрации меди в катализаторе. После пропитки морденит оставляли при комнатной температуре и встряхивали в течение 1 ч. Затем пропитанный медью морденит переносили в печь с принудительной конвекцией (в атмосфере воздуха) и нагревали до 80°C в течение 20 часов. После стадии сушки пропитанный медью морденит прокаливали на воздухе с использованием следующей методики: прокаливание в муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин), скорость нагрева до 120°C составляла 1°C/мин, затем прокаливание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры до 500°C со скоростью 1°C/мин, прокаливание при 500°C в течение 180 мин. Содержащий медь морденит затем охладжали до комнатной температуры в муфельной печи в токе сухого воздуха 1 л/мин. Затем содержащий медь морденит аккуратно просеивали через сито с размером отверстий 160 мкм, и получали частицы с размером от 125 до 160 мкм.

Получение морденита, содержащего нанесенную платину

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20, (производства бывшей компании Süd-chemie), обрабатывали раствором нитрата платины (II), чтобы получить содержание платины в мордените 1 мольн.% по отношению к содержащемуся в мордените алюминию.

Готовили пропиточный раствор смешиванием 309 мкл раствора нитрата платины (II) с концентрацией 0,1 моль/л с 1941 мкл воды и применяли этот раствор для пропитки 2,5 г морденита. Потери при прокаливании (ППП, 600°C) морденита определяли (обычно они составляли 10-20%, в данном случае 18,03%) для того, чтобы рассчитать количество воды, адсорбированной морденитом, на основании чего можно определить количество раствора металла, требуемого для достижения желательной концентрации платины в катализаторе. После пропитки морденит оставляли при комнатной температуре и встряхивали в течение 1 ч. Затем пропитанный платиной морденит переносили в печь с принудительной конвекцией (в атмосфере воздуха) и нагревали до 80°C в течение 20 часов. После стадии сушки пропитанный платиной морденит прокаливали на воздухе с использованием следующей методики: прокаливание в муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин), скорость нагрева до 120°C составляла 1°C/мин, затем

прокаливание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры до 500°C со скоростью 1°C/мин, прокаливание при 500°C в течение 180 мин. Содержащий платину морденит затем охлаждали до комнатной температуры в муфельной печи в токе сухого воздуха 1 л/мин. Затем содержащий платину морденит аккуратно просеивали через сито с размером отверстий 160 мкм и получали частицы с размером от 125 до 160 мкм.

Получение морденита, содержащего нанесенные Ag/Pt

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20 (производства бывшей компании Süd-chemie), обрабатывали раствором нитрата платины (II), чтобы получить содержание платины 1 мольн.% по отношению к содержанию алюминия в мордените, и раствором нитрата серебра (I), чтобы получить содержание серебра 55 мольн.% по отношению к алюминию, содержащемуся в мордените. Готовили пропиточный раствор смешиванием 309 мкл раствора нитрата платины (II) с концентрацией 0,1 моль/л и 426 мкл нитрата серебра (I) концентрации 4,0 моль/л с 1515 мкл воды и применяли этот раствор для пропитки 2,5 г морденита. Потери при прокаливании (ППП, 600°C) морденита определяли (обычно они составляли 10-20%, в данном случае 18,03%) для того, чтобы рассчитать количество воды, адсорбированной морденитом, на основании чего можно определить количество раствора металла, требуемого для достижения желательной концентрации серебра и платины в катализаторе. После пропитки морденит оставляли при комнатной температуре и встряхивали в течение 1 ч. Затем пропитанный серебром/платиной морденит переносили в печь с принудительной конвекцией (в атмосфере воздуха) и нагревали до 80°C в течение 20 часов. После стадии сушки пропитанный серебром/платиной морденит прокаливали на воздухе с использованием следующей методики: прокаливание в муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин), скорость нагрева до 120°C составляла 1°C/мин, затем прокаливание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры до 500°C со скоростью 1°C/мин, прокаливание при 500°C в течение 180 мин. Содержащий серебро/платину морденит затем охлаждали до комнатной температуры в муфельной печи в токе сухого воздуха 1 л/мин. Затем содержащий серебро/платину морденит аккуратно просеивали через сито с размером отверстий 160 мкм, и получали частицы с размером от 125 до 160 мкм.

Получение морденита, содержащего нанесенные Cu/Pt

Морденит, в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20, (производства бывшей компании Süd-chemie), обрабатывали раствором нитрата платины (II), чтобы получить содержание платины 1 мольн.% по отношению к алюминию, содержащемуся в мордените, и раствором нитрата меди (II), чтобы получить содержание меди 55 мольн.% по отношению к алюминию, содержащемуся в мордените. Готовили пропиточный раствор смешиванием 309 мкл нитрата платины (II) концентрации 0,1 моль/л и 426 мкл раствора нитрата меди (II) с концентрацией 4 моль/л с 1515 мкл воды и применяли этот раствор для пропитки 2,5 г морденита. Потери при прокаливании (ППП, 600°C) морденита определяли (обычно они составляли 10-20%, в данном случае 18,03%) для того, чтобы рассчитать количество воды, адсорбированной морденитом, на основании чего можно определить количество раствора металла, требуемого для достижения желательной концентрации меди и платины в катализаторе. После пропитки морденит оставляли при комнатной температуре и встряхивали в течение 1 ч. Затем пропитанный медью/платиной морденит переносили в печь с принудительной конвекцией (в

атмосфере воздуха) и нагревали до 80°C в течение 20 часов. После стадии сушки пропитанный медью/платиной морденит прокачивали на воздухе с использованием следующей методики: прокачивание в муфельной печи (объем печи 12 л) при температуре 500°C на воздухе (поток воздуха 1 л/мин), скорость нагрева до 120°C составляла 1°C/мин, затем прокачивание при 120°C в течение 180 мин, затем повышение температуры до 500°C со скоростью 1°C/мин, прокачивание при 500°C в течение 180 мин. Содержащий медь/платину морденит затем охлаждали до комнатной температуры в муфельной печи в токе сухого воздуха 1 л/мин. Затем содержащий медь/платину морденит аккуратно просеивали через сито с размером отверстий 160 мкм, и получали частицы с размером от 125 до 160 мкм.

Карбонилирование диметилового эфира

Каждый из катализаторов: Н-морденит, Cu-морденит, Ag-морденит, Pt/Cu-морденит и Pt/Ag-морденит, приготовленные так, как описано выше, применяли в качестве катализаторов карбонилирования диметилового эфира с использованием описанной ниже методики эксперимента.

Реакции карбонилирования проводили в проточном реакторном устройстве под давлением, включающем 16 одинаковых реакторов вида, описанного, например, в WO 2005063372. Перед загрузкой образца катализатора в соответствующий держатель для образца катализатора в реакторе помещали слой стеатита толщиной приблизительно 5 см, размер частиц просеянной фракции стеатита составлял от 100 до 350 мкм. Над слоем стеатита помещали слой корунда с размером частиц отсеянной фракции 125-160 мкм толщиной примерно 5 см. Над слоем корунда помещали образец катализатора объемом 1 мл. Образец катализатора покрывали слоем корунда толщиной примерно 5 см (внутренний диаметр использованного для испытаний реактора составлял 3,6 мм), размер частиц корунда составлял от 125 до 160 мкм. Над слоем корунда размещали слой толщиной примерно 5 см стеатита с размером частиц отсеянной фракции от 100 до 350 мкм. Каждый слой уплотняли утаптыванием и вибрацией с целью получения стабильного слоя и определенной начальной высоты зоны катализатора. Затем в реакторе, содержащем катализатор, создавали требуемое реакционное давление в 45 бар, подавая СО при скорости потока 4 л/ч. Затем катализатор нагревали со скоростью 0,5°C/мин до 220°C и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. Затем температуру повышали до 300°C со скоростью 0,5°C/мин и выдерживали катализатор при этой температуре еще 3 часа. Полагали, что в этот момент активация катализатора завершилась, и переключали поток газа на подачу смеси монооксида углерода и водорода, в которой соотношение СО/Н₂ составляло 4, скорость подачи составляла 4 л/ч, а скорость подачи диметилового эфира (ДМЭ) в виде паров составляла 0,168, 0,352 и 0,536 л/ч, соответственно, так, что молярное соотношение СО/Н₂/ДМЭ в общем потоке сырья составляло 76,6/19,2/4,2 при времени реакции от 0 до 28 ч, 73/18,2/8,8 при времени реакции от 28 до 54 ч, и 69,3/17,3/13,4 при времени реакции от 54 до 95 ч. Следовательно, катализаторы испытывали при объемной часовой скорости подачи сырья, составляющей 4000 ч⁻¹ по отношению к общему количеству подаваемого газа. Кроме того, подавали в реакторную систему N₂ с переменной скоростью, составляющей от 0 до 50 мл/мин, чтобы выровнять перепады давления между выходами из 16 реакторов. Отходящий поток из испытательного реактора подавали в газовый хроматограф с целью определения концентрации реагентов и продуктов карбонилирования.

Результаты экспериментов по карбонилированию представлены на фиг.1 и 2.

На фиг.1 показана зависимость выхода метилацетата за один проход в $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ от времени в часах для катализаторов Н-морденит, Cu-морденит, и Pt/Cu-морденит.

На фиг.2 представлена зависимость выхода метилацетата за один проход в $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ от времени в часах для катализаторов Н-морденит, Ag-морденит и Pt/Ag-морденит.

Из фиг.1 и 2 видно, что катализаторы Cu-морденит и Ag-морденит, содержащие платину, обеспечивают лучший выход за один проход по сравнению с аналогичными катализаторами, не содержащими платину.

Пример 2

Приготовление катализатора

Приготовление содержащего медь морденита (катализатор А)

Взвешивали Н-морденит (40 г), в котором соотношение оксида кремния к оксиду алюминия составляло 20 (бывшая компания Süd-chemie), помещали в круглодонную колбу объемом 500 мл, туда же помещали 6,43 г полупентагидрата нитрата меди (II) (98% ACS) и якорь мешалки. Затем в колбу добавляли достаточное количество деионизированной воды (примерно 100 мл) до получения густой суспензии. Затем верхнюю часть колбы неплотно закрывали и содержимое колбы перемешивали в течение ночи. Затем морденит сушили при пониженном давлении на роторном испарителе, а затем в печи при 100°C в течение 12 часов. Затем морденит прокаливали в муфельной печи (объем печи 18 л) на воздухе (без продувки). Температуру повышали от комнатной до 500°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов. Затем морденит прессовали с усилием 12 тонн с использованием 33 мм пресс-формы с применением пресса Spescas, а затем измельчали и просеивали, получали фракцию с размером частиц от 212 до 335 мкм. Содержание меди в мордените составляло 55 мольн.% по отношению к алюминию.

Приготовление морденита, содержащего Cu/Pt (катализатор Б)

Брали 3 г порошкообразного катализатора А, приготовление которого описано выше, до проведения прессования и просеивания. К нему добавляли 298 мкл раствора, содержавшего 0,05 г нитрата платины (II) в одном миллилитре воды. Одновременно добавляли еще воды (чтобы довести общий объем раствора до примерно 3 мл) и полученную суспензию интенсивно перемешивали на вальцовом столике в течение по меньшей мере 1 часа, чтобы обеспечить тщательное перемешивание. Затем содержащий медь морденит сушили при 50°C в течение по меньшей мере 16 часов, затем при 110°C в течение 4 часов, а затем прокаливали в муфельной печи на воздухе (без продувки). Температуру прокаливания увеличивали от комнатной до 500°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем прокаливали при этой температуре в течение 2 часов. Затем морденит прессовали с усилием 12 тонн с использованием 33 мм пресс-формы с применением пресса Spescas, а затем измельчали и просеивали, получали фракцию с размером частиц от 212 до 335 мкм. Содержание меди и платины в мордените составляло 55 мольн.% и 1 мольн.% по отношению к алюминию, соответственно.

Приготовление Cu/Pt-морденита (катализатор В)

Морденит, содержащий 55 мольн.% меди и 10 мольн.% платины по отношению к алюминию, готовили так же, как и катализатор Б, описанный выше, за исключением того, что использовали количество раствора, содержащего 0,05 г нитрата платины (II) в одном миллилитре воды, составлявшее 2886 мкл вместо 298 мкл.

Карбонилирование диметилового эфира

Каждый из катализаторов А, Б и В применяли в качестве катализаторов карбонилирования диметилового эфира в описанной выше экспериментальной

методике.

Реакции карбонилирования осуществляли в проточном реакторном устройстве под давлением, включающем 60 одинаковых параллельных изотермических прямооточных трубчатых реакторов вида, описанного, например, в WO 2006107187. Реакторы были
 5 расположены в виде 4 блоков из 15 реакторов, температуру в каждом из блоков регулировали независимо. В каждый трубчатый реактор загружали 50 мкл катализатора (так, чтобы часовая объемная скорость газа составляла 4000 ч^{-1} , соответственно), его помещали на спеченный металл, имеющий размер пор, составляющий 20 мкм. Все образцы катализатора нагревали со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$
 10 до 100°C при атмосферном давлении в атмосфере газа (98,6 мольн.% азота и 1,4 мольн.% гелия) при скорости потока газа 3,4 мл/мин, и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Затем в реакторе создавали давление 30 бар (отн.) с помощью газа (98,6 мольн.% азота и 1,4 мольн.% гелия), и систему выдерживали в
 15 этих условиях в течение 1 часа. Затем заменяли подаваемый газ, вместо смеси азота и гелия начинали подавать смесь, включающую 63,1 мольн.% монооксида углерода, 15,8 мольн.% водорода, 19,7 мольн.% азота и 1,4 мольн.% гелия, при скорости потока, составляющей 3,4 мл/мин, и нагревали реакторы со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до
 20 температуры 300°C . Затем систему выдерживали в этих условиях в течение 3 часов и 10 минут. Полагали, что в этот момент активация катализатора завершена, поэтому поток газа заменяли на смесь, содержащую 63,1 мольн.% монооксида углерода, 15,8 мольн.% водорода, 14,8 мольн.% азота, 1,4 мольн.% гелия и 4,9 мольн.% диметилового эфира при скорости подачи 3,4 мл/мин. Реакцию продолжали в течение примерно 112
 25 часов. Выходящий из реакторной системы поток направляли в два газовых хроматографа. Один из них представлял собой газовый микрохроматограф Varian 4900, содержащий три колонки (молекулярное сито 5А, Porapak® Q и CP-Wax-52), каждая из которых оснащена детектором по теплопроводности. Другой хроматограф представлял собой прибор Interscience Tracе с двумя колонками (CP-Sil 5 и CP-Wax 52),
 30 оснащенный двумя детекторами ионизации в пламени. Данные усредняли по периоду времени, составляющему от 92,2 до 102,2 часов.

Результаты экспериментов по карбонилированию находятся в таблице 1, приведенной ниже.

35

| Таблица 1 | |
|---------------------------------------|--|
| Катализатор | Выход ацетиллов за один проход (г/л/ч) |
| Катализатор А (Cu морденит) | 86 |
| Катализатор Б (Cu 1% Pt морденит) | 201 |
| 40 Катализатор В (Cu 10% Pt морденит) | 216 |

Выход ацетиллов за один проход определяли как сумму выходов AcOH и MeOAc за один проход, умноженную на $\text{MW}_{\text{AcOH}}/\text{MW}_{\text{MeOAc}}$.

45

Формула изобретения

1. Способ получения метилацетата, включающий карбонилирование сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода при практическом отсутствии воды в присутствии морденитного катализатора, в который ионным обменом или
 50 иным способом введен по меньшей мере один из следующих элементов: серебро и медь, и в котором в морденит также ионным обменом или иным способом введена платина в количестве, составляющем от 0,05 до 10 мол.% по отношению к алюминию.

2. Способ по п.1, в котором содержание платины составляет от 1 до 10 мол.% по

отношению к алюминию.

3. Способ по п.2, в котором содержание платины составляет от 1 до 5 мол.% по отношению к алюминию.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором содержание меди составляет от 1 до 200 мол.% по отношению к алюминию.

5. Способ по п.4, в котором содержание меди составляет от 55 до 120 мол.% по отношению к алюминию.

6. Способ по п.1, в котором содержание серебра составляет от 1 до 200 мол.% по отношению к алюминию.

7. Способ по п.6, в котором содержание серебра составляет от 55 до 120 мол.% по отношению к алюминию.

8. Способ по п.1, в котором общее содержание меди и серебра составляет от 1 до 200 мол.% по отношению к алюминию.

9. Способ по п.1, в котором карбонилирование проводят в присутствии водорода.

10. Способ по п.1, в котором карбонилирование проводят при температуре от 100 до 350°C.

11. Способ по п.1, в котором карбонилирование проводят при общем давлении от 1 до 100 бар (отн.).

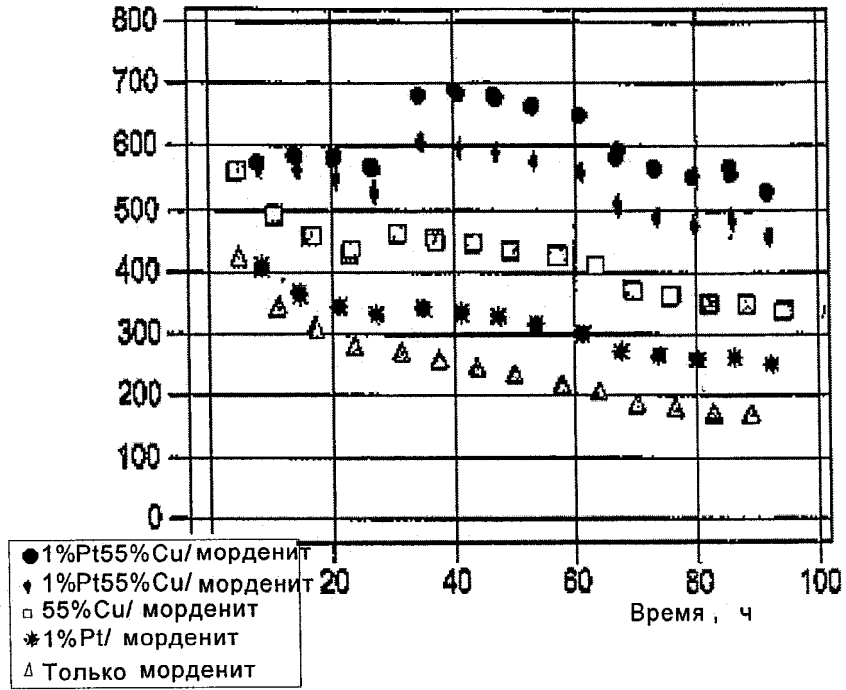
12. Способ по п.1, в котором по меньшей мере часть метилацетатного продукта гидролизуют с получением уксусной кислоты.

13. Способ по п.1, в котором карбонилирование проводят в присутствии водорода и в морденит ионным обменом или иным способом введен по меньшей мере один из элементов - серебро и медь в количестве от 50 до 120 мол.% по отношению к содержанию алюминия, кроме того, в морденит ионным обменом или иным способом введена платина в количестве от 1 до 10 мол.% по отношению к содержанию алюминия.

14. Катализатор для применения при получении метилацетата карбонилированием сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода в практически безводных условиях, причем указанный катализатор готовят одновременным ионным обменом или пропиткой аммониевой или водородной формы морденита платиной и по меньшей мере одним из металлов - серебром и медью, сушкой и/или прокаливанием пропитанного/подвергнутого ионному обмену морденита, причем катализатор включает платину в количестве от 0,05 до 10 мол.% по отношению к алюминию.

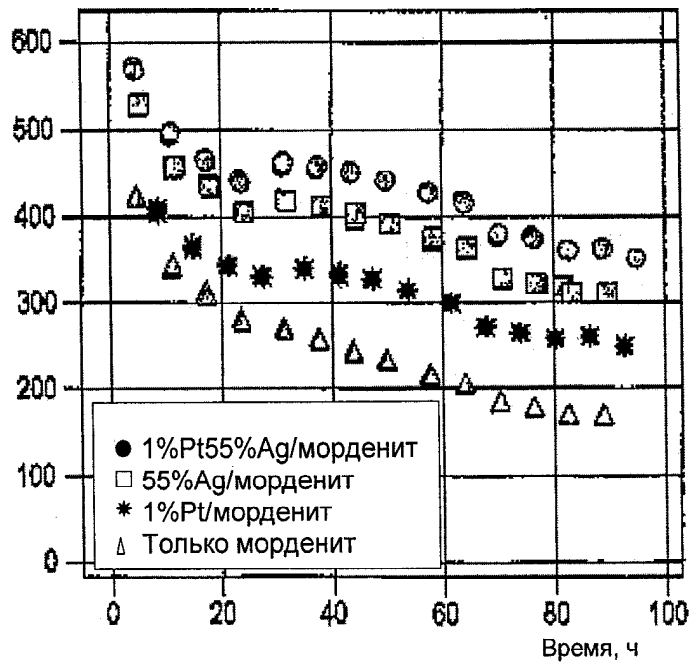
15. Катализатор для применения при получении метилацетата карбонилированием сырья на основе диметилового эфира монооксидом углерода в практически безводных условиях, причем указанный катализатор готовят ионным обменом или пропиткой аммониевой или водородной формы морденита по меньшей мере одним из металлов - серебром и медью, сушкой и/или прокаливанием пропитанного/подвергнутого ионному обмену морденита с получением содержащего медь и/или серебро морденита, с последующим ионным обменом или пропиткой содержащего медь и/или серебро морденита платиной, причем катализатор включает платину в количестве от 0,05 до 10 мол.% по отношению к алюминию.

Выход MeO As за один проход, г л⁻¹, ч⁻¹



Фиг. 1

Выход MeOAs за один проход, г л⁻¹ ч⁻¹



Фиг. 2