



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **113197**

(13) **C2**

(51) МПК

C07C 41/09 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 10281	(72) Винахідник(и):	Кларк Томас Едвард (GB), Лоу Девід Джон (GB), Вільямс Брюс Лео (GB)
(22) Дата подання заявки:	22.02.2013	(73) Власник(и):	БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	26.12.2016	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	12250049.9	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2011/027105 A1, 10.03.2011 KR 20090103512 A, 01.10.2009 WO 95/18084 A1, 06.07.1995
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.02.2012		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2014, Бюл.№ 23		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2016, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2013/053528, 22.02.2013		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ І ДИМЕТИЛОВОГО ЕФІРУ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з суміші метанолу і метилацетату при температурі, що дорівнює від 200 до 260 °С із каталітичною композицією, що включає цеоліт, що містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і має молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію, становить щонайменше 22:1.

UA 113197 C2

Даний винахід належить до способу спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру з метанолу та метилацетату, проведеного при високій температурі і у присутності каталітичної композиції, містить цеоліти, які мають велику молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію.

Використання цеолітних каталізаторів для каталізу дегідратації метанолу із отриманням диметилового ефіру є відомим. Використання фер'єрита у його водневій формі для каталізу дегідратації метанолу описано, наприклад, у публікаціях US 20090326281A, "Influence of catalytic functionalities of zeolites on product selectivities in methanol conversion" Seung-Chan Baek et al. Energy & Fuels, 2009, 23(2), pages 593-598 і "Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether" Khandan, N et al. Applied Catalysis: General, vol. 349, Issues 1-2, 31 October 2008, pages 6-12.

У заявці на патент Кореї KR 2009131560A описано отримання диметилового ефіру шляхом дегідратації метанолу при 200-350° С і при тиску, що дорівнює 1-50 атм., у присутності каталізатора на основі фер'єрита або каталізатора, отриманого шляхом часткового включення іонів лужного металу та / або лужноземельного металу.

У заявці на патент Кореї KR 20090103512 описано отримання диметилового ефіру шляхом дегідратації метанолу у присутності цеолітного каталізатора, що має заданий вміст пов'язує - фосфату алюмінію.

Каталізатори, що використовуються для перетворення метанолу та метилацетату шляхом дегідратації / гідролізу, є відомими. У US 6521783 описаний спосіб, у якому оцтову кислоту, метилацетат, метанол, диметиловий ефір і воду завантажують у реактор гідролізу / дегідратації, який містить каталізатор гідролізу складного ефіру і каталізатор дегідратації спирту, якими можуть бути один і той же або різні каталізатори. Каталізатор дегідратації спирту можна вибрати з групи, що включає тверду кислоту, гетерополікислоти, кислі цеоліти, промотований діоксидом титану або діоксидом кремнію оксид алюмінію, фосфат алюмінію або оксид вольфраму на підкладці з алюмосилікат. Каталізатор гідролізу складного ефіру можна вибрати з групи, що включає кислі іонообмінні смоли, кислий гамма-оксид алюмінію, фторований оксид алюмінію, промотований сульфатом або вольфрамом діоксид цирконію, промотований діоксидом титану або діоксидом кремнію оксид алюмінію, фосфат алюмінію, оксид вольфраму на підкладці з алюмосилікат, глини, неорганічні кислоти на підкладці, цеоліти або гетерополікислоти. У прикладі здійснення цього способу каталізатор не вказаний.

У WO 2011027105 описано перетворення метанолу та метилацетату у продукти, оцтову кислоту і диметиловий ефір, при температурах, що дорівнюють від 140 до 250° С, у присутності цеолітного каталізатора, який містить 2-мірну каналну систему, що містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями. Цеоліти, ідентифіковані, як цеоліти такого типу, включають фер'єрит, ZSM-35 і кліноптілоліт.

Згідно винаходу було встановлено, що при спільному отриманні оцтової кислоти і диметилового ефіру шляхом дегідратації і гідролізу метанолу та метилацетату у присутності цеолітних каталізаторів каталітична активність цеолітних каталізаторів, таких як фер'єрит, знижується із плином часу, що призводить до зниження виходу продуктів, оцтової кислоти і диметилового ефіру. Така дезактивація каталізатора робить необхідним проведення дорогої і такої, що вимагає тривалого часу стадії регенерації для відновлення активності каталізатора.

Зазвичай реакції дегідратації і гідролізу проводять при температурах, що дорівнюють від щонайменше 140 до приблизно 250° С. Звичайно бажано проводити реакцію при більш високих температурах для забезпечення більш високих швидкостей отримання продукту. Проте також було виявлено, що при більш високих температурах проведення реакції дезактивація цеолітних каталізаторів, застосовних для реакції, відбувається набагато швидше.

Крім того, у залежності від їхнього джерела, метанольна та / або метилацетатна сировина може містити деякі домішки, такі як ацетон. Згідно винаходу було встановлено, що наявність таких домішок, особливо, якщо їх вміст відносно високий, погано впливає на цеолітні каталізатори. Якщо до введення у взаємодію з цеолітним каталізатором не проводять стадії видалення таких домішок з метанольного та / або метилацетатної сировини, то їх присутність приводить до підвищення швидкості, з якою відбувається дезактивація каталізатора.

Тому дуже бажано зменшити швидкість дезактивації цеолітних каталізаторів, призначених для застосування для спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру з метанольного і метилацетатної сировини, і краще зменшити швидкість дезактивації таких цеолітних каталізаторів при високих температурах проведення реакції та / або у присутності домішок, таких як ацетон.

Згідно винаходу несподівано було встановлено, що ці зазначені вище шкідливі впливи можна послабити шляхом проведення реакцій дегідратації і гідролізу із застосуванням цеолітів,

які містять 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і мають велике молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію. Зокрема, встановлено, що такі цеоліти мають підвищену стійкість до дезактивації у разі проведення реакції при високих температурах і / або у присутності ацетону. Результатом застосування цеолітів, які мають зазначені вище характеристики, є успішне збільшення ефективного терміну служби цеолітного каталізатора при здійсненні способів дегідратації і гідролізу метанолу та метилацетату і, особливо, тих способів, у яких сировина містить ацетон.

Відповідно до цього, даний винахід належить до способу спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру з суміші метанолу і метилацетату, спосіб включає введення у взаємодію метанольної сировини і метилацетатної сировини із каталітичною композицією у зоні реакції при температурі, що дорівнює від 200 до 260° С, із отриманням оцтової кислоти і диметилового ефіру і де зазначена каталітична композиція включає цеоліт, який містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і має молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію, який становить щонайменше 22:1.

Винахід також належить до каталітичної композиції, що володіє збільшеним терміном служби при здійсненні способу спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру з суміші метанолу і метилацетату, проведеного при температурі, дорівнює від 200 до 260° С, де зазначена каталітична композиція включає цеоліт, який містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і має молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію, становить щонайменше 22:1.

У контексті даного опису термін "цеоліт" слід розуміти, як такий, що означає цеоліт, що містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями.

Цеоліти зустрічаються у природі і їх також можна отримати синтетично. Цеоліти є кристалічні матеріали алюмосилікатного типу, що володіють тривимірної структурою, що з тетраедрів, утворених атомами алюмінію і кремнію, тетраедрично скоординованими із атомами кисню. Ці тетраедри пов'язані один з одним за допомогою атомів кисню, які є для них спільними. Канальні системи, утворені кристалічною сітчастою структурою, дозволяють використовувати цеоліти як каталізатори і вони описуються, як такі, що являються 0-, 1-, 2- або 3-мірними. Цеоліти, для яких встановлено, що вони застосовні у способі, запропонованому у даному винаході, містять 2-мірну каналну систему. Для класифікації цеолітів відповідно до типу їх каркасної структури Міжнародна цеолітна асоціація використовує номенклатуру, в для якої застосовуються трибуквені коди. Інформація про цеоліти, типи їх каркасних структур і канальні системи приведена у публікації Atlas of Zeolite Framework Types, C.H. Baerlocher, L.B. McCusker and D.H. Olson, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007, а також приведена у інтернеті на сайті Міжнародної цеолітної асоціації www.iza-online.org.

У контексті даного винаходу 2-мірна канална система цеоліту містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і може містити один або більшу кількість додаткових каналів, утворених кільцями, що містять 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 або 16 елементів.

Краще, якщо цеоліт, призначений для застосування у даному винаході, містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, а також щонайменше один канал, утворений 8-членними кільцями. Приклади таких цеолітів включають цеоліти, що володіють каркасними структурами FER (наприклад, фер'єріт, ZSM-35, ISI-6 і FU-9), HEU (наприклад, кліноптілоліт), MFS (наприклад, ZSM-57), DAC (наприклад, дакіардіт) і STI (наприклад, стильбіт).

Інші цеоліти, які підходять для застосування у даному винаході, включають цеоліти, які мають каркасні структури, вибрані з групи, що включає NES (наприклад, NU-87), MWW (наприклад, MCM-22) і TER (террановайт).

Краще, якщо цеоліт має каркасну структуру, вибрану з групи, що включає FER, HEU і MFS, і більш краще, якщо має каркасну структуру FER.

Краще, якщо цеолітами, призначеними для застосування у даному винаході, є фер'єріт, ZSM-35, ZSM-57 і кліноптілоліт. Краще, якщо цеоліт вибраний з групи, що включає фер'єріт і ZSM-35, і найбільш краще, якщо цеолітом є фер'єріт.

2- Мірна канална система цеоліту може містити взаємопов'язані канали або невзаємопов'язані канали, краще взаємопов'язані канали.

Цеоліти продають багато фірм, наприклад, Zeolyst International Inc. і Zeochem AG, або їх можна отримати синтетично. Наявні в продажі форми або форми, які можна отримати синтетично, включають водневу форму або попередник водневої форми, такий як форма лужного металу або амонієва форма.

Краще, якщо цеоліти, що застосовуються у даному винаході, знаходяться у водневих або амонієвих формах, найбільш краще у водневій формі.

Попередники водневих форм цеолітів (амонієві форми або форми лужного металу) можна легко перетворити на водневі форми по відомим методикам. Форму лужного металу можна перетворити на амонієву форму просто шляхом введення у взаємодію з водним розчином, містить іони амонію, які вступають у реакцію обміну з катіонами лужного металу. Проколювання амонієвої форми дає водневу форму.

Для отримання водного розчину, що містить іони амонію, можна використовувати будь-яку відповідну сіль амонію. Приклади відповідних солей амонію включають нітрат амонію і хлорид амонію.

Після взаємодії цеоліту з водним розчином солі амонію цеоліт можна промити водою і потім висушити і отримати цеоліт, що містить іони амонію, що займають положення іонів лужного металу.

Після сушки цеоліт можна прожарити і перетворити катіони амонію у катіони водню.

Молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію у цеолітах, що застосовуються у даному винаході, є повним або об'ємним. Його можна визначити за однією з ряду методик хімічного аналізу. Такі методики включають методики із використанням рентгенівської флуоресценції, атомної абсорбції і ІСП (індуктивно пов'язана плазма). Всі вони дають практично однакове значення молярного відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію.

Об'ємне молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію (у даному винаході також називають "SAR") для природних або синтетичних цеолітів може змінюватися. Наприклад, значення SAR для цеоліту, такого як фер'єрит, може знаходитися у діапазоні від рівного лише 10 до такого, що перевищує 90. Згідно винаходу було встановлено, що у способі дегідратації / гідролізу, пропонованому у даному винаході, цеоліти, які мають відносно велике значення SAR, дезактивуються повільніше і тому мають більш тривалий термін служби. Значення SAR для цеоліту, застосовного у даному винаході, становить більш 22. Краще, якщо цеоліт, призначений для застосування у даному винаході, має значенням SAR, що знаходяться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 22 до 60, від 30 до 90 або від 30 до 60.

Методики збільшення значення SAR цеоліту є відомими. Такі методики включають деалюмінівання. Типові методики деалюмінівання включають введення цеоліту у взаємодію з паром і неорганічною кислотою на послідовних стадіях або введення цеоліту у взаємодію з дикарбоною кислотою і обробку паром. Ці методики забезпечують видалення алюмінію з каркаса цеоліту, що збільшує значення SAR для цеоліту.

У кращому варіанті здійснення даного винаходу цеоліт має каркасну структуру FER і краще є фер'єритом; краще, якщо цеоліт являє собою водневу форму цеоліту або фер'єриту, що має структуру FER, і краще має значення SAR, що знаходяться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 22 до 60, від 30 до 90 або від 30 до 60.

У іншому варіанті здійснення цеоліт має каркасну структуру FER, краще є фер'єритом, більш краще фер'єритом у водневій формі, і має значення SAR, що знаходяться у діапазоні від 30 до 55.

Цеолітні каталізатори є у продажу або їх можна синтезувати у вигляді дрібнодисперсних кристалічних порошоків. Оскільки порошок не має достатньої механічної міцності, його практичне застосування обмежене. Механічну міцність можна надати цеоліту шляхом формування агрегату цеоліту, наприклад, формованого виробу, такого як кулька або екструдат. Екструдат можна виготовити шляхом екструзії цеоліту у присутності сполучного й сушки і прожарювання отриманого екструдата.

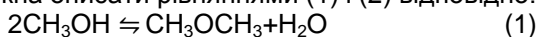
Таким чином, краще, якщо каталітична композиція, призначена для застосування у даному винаході, також може містити щонайменше одне неорганічне оксидне сполучне. Прикладами підходящих неорганічних оксидних сполучних є діоксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, алюмосилікати магнію, оксиди титану, оксиди цирконію і глини, краще оксид алюмінію, алюмосилікат або діоксид кремнію. Приклади відповідних оксидів алюмінію включають оксид алюмінію типу боміта і гамма-оксид алюмінію.

Неорганічне оксидне сполучне краще може міститися у каталітичній композиції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 10 до 90 мас. %, краще у діапазоні від 15 до 60 мас. % (у перерахунку на повну масу цеоліту і сполучного).

Порошкоподібні цеоліти також можна сформувати у частинки без використання сполучного. Типові частинки каталізатора включають екструдати, поперечний переріз яких має форму круга або включає безліч дугоподібних виступів, спрямованих назовні з центральної частини частинок каталізатора.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, каталітична композиція включає фер'єрит, краще у водневій формі, пов'язаний зі сполучним - оксидом алюмінію, і краще може перебувати у формі екструдата.

Відповідно до даного винаходу метанольну сировину і метилацетатну сировину вводять у взаємодію з цеолітною каталітичною композицією для спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру. Цеоліт, що застосовується у даному винаході, каталізує дегідратацію метанолу та гідроліз метилацетату. Реакції дегідратації метанолу та гідролізу метилацетату можна описати рівняннями (1) і (2) відповідно:



Метанольну сировину і метилацетатну сировину можна завантажити у зону реакції у вигляді одного потоку сировини. Однак краще, якщо метанольну і метилацетатну сировину завантажують у зону реакції у вигляді окремих потоків сировини.

Молярне відношення метанол: метилацетат може бути будь-яким необхідним відношенням, але краще, якщо молярне відношення метанол: метилацетат знаходиться у діапазоні від 1: 0,1 до 1:40, наприклад, від 1:1 до 1:30.

Для протікання реакції гідролізу в якості реагенту необхідна вода. Воду можна отримати по реакції дегідратації, при якій вода утворюється *in situ*. Однак краще, якщо воду додають у зону реакції. Воду можна додати до метанольної та / або метилацетатної сировини або можна завантажувати у зону реакції у вигляді окремого потоку сировини. Воду краще можна завантажувати у зону реакції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 0,1 до 60 мол. %, наприклад, що знаходиться у діапазоні від 3 до 40 мол. %, наприклад від 5 до 30 мол. % у перерахунку на повне завантаження метилацетату, метанолу та води.

Метанол і метилацетат отримують у промислових масштабах. У промисловому масштабі метанол зазвичай отримують каталітичним перетворенням синтез-газу. У промисловості метилацетат отримують, наприклад, шляхом етерифікації оцтової кислоти із використанням метанолу. Метилацетат також можна отримати карбонілювання диметилового ефіру у присутності цеолітного каталізатора у безводному середовищі.

Залежно від джерела метанольної і метилацетатної сировини, призначеної для застосування у даному винаході, у сировину можуть міститися невеликі кількості компонентів-побічних продуктів, таких як один або більша кількість з наступних: оцтова кислота, диметиловий ефір, вода і ацетон. Ацетон може міститися, наприклад, у метилацетат, отриманому каталізованим цеолітом карбонілюванням диметилового ефіру у безводному середовищі, а також може міститися у метанолі, отриманому каталітичним перетворенням синтез-газу. Повна кількість ацетону, що міститься у метанолі і метилацетат, отриманих такими способами, може змінюватися, але може становити, наприклад, від 0,005 до 5 мол. %.

Ацетон має температуру кипіння, близьку до температур кипіння метилацетату і метанолу, і тому ацетон складно відокремити від цих компонентів за допомогою простих методик перегонки. Однак автори цього винаходу встановили, що ацетон, навіть при відносно низькому вмісті (порядку частин на мільйон), погано впливає на деякі цеолітні каталізатори, такі як фер'єрит, викликаючи більш швидку дезактивацію каталізаторів. Особливо це належить до випадку проведення реакції при високих температурах. Тому дуже бажано отримати каталізатори, які мають зменшеною швидкістю дезактивації при здійсненні способів перетворення метанолу та метилацетату із отриманням диметилового ефіру та оцтової кислоти, де щонайменше одну сировину, метанольну та / або метилацетатну, містить ацетон.

Встановлено, що цеоліти, що застосовуються у даному винаході, стійкі до впливу ацетону навіть при проведенні реакції при високих температурах, на що вказують їх знижені швидкості дезактивації. Зокрема, встановлено, що цеоліти, що застосовуються у даному винаході, стійкі до впливу ацетону при його утриманні, котрий становить від > 0 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти). Точніше, встановлено, що цеоліти, що застосовуються у даному винаході, стійкі до впливу ацетону при його утриманні, котрий становить від > 0 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти), і при проведенні реакції при високих температурах.

Винахід також належить до каталітичної композиції, яка має збільшений термін служби при здійсненні способу спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру з суміші метанолу і метилацетату, проведеного шляхом введення у взаємодію метанольної сировини і метилацетатної сировини із каталітичною композицією у зоні реакції при температурі, дорівнює від 200 до 260° С, із отриманням оцтової кислоти і диметилового ефіру, де зазначена

каталітична композиція включає цеоліт, який містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і має молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію, становить щонайменше 22: 1, і де щонайменше одна сировина, метанольна та / або метилацетатна, містить ацетон.

5 Таким чином, у одному варіанті здійснення даного винаходу щонайменше одна сировина, метанольна та / або метилацетатна, містить ацетон. Ацетон можна завантажувати у зону реакції у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, у кількості, що становить від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти).

10 Краще, якщо метилацетатну сировину, призначену для застосування у даному винаході, отримано каталізованим цеолітом карбонілюванням диметилового ефіру з утворенням метилацетату і вона може містити ацетон у кількості, котрий становить від > 0 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % (у перерахунку на повне завантаження у зону реакції, включаючи рециркульовані продукти).

15 Альтернативно та / або додатково, метанольну сировину, призначену для застосування у даному винаході, може бути отримано каталітичним перетворенням синтез-газу з утворенням метанолу і вона може містити ацетон у кількості, що становить від > 0 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % (у перерахунку на повне завантаження у зону реакції, включаючи рециркульовані продукти).

20 Якщо принаймні одна сировина, метанольна та / або метилацетатна, містить ацетон, то краще якщо воду завантажують у зону реакції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 0,1 до 60 мол. %, наприклад, у діапазоні від 3 до 40 мол. %, наприклад, у діапазоні від 5 до 30 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти).

25 У кращому варіанті здійснення даного винаходу щонайменше одна сировина, метанольна та / або метилацетатна, містить ацетон, наприклад, у кількості, що становить від > 0 до 5 мол. %, наприклад, у кількості, що становить від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти), такий, що використовується цеолітний каталізатор має каркасну структуру FER, наприклад, є фер'єритом, переважно водневою формою цеоліту або фер'єриту, що має структуру FER, і має значення SAR, що знаходяться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, від 22 до 60 і від 30 до 60.

30 У іншому варіанті здійснення щонайменше одна сировина, метанольна та / або метилацетатна, містить ацетон, наприклад, у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, у кількості, що становить від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти), такий, що використовується цеолітний каталізатор має каркасну структуру FER, наприклад, є фер'єритом, переважно водневою формою цеоліту або фер'єриту, що має структуру FER, і має значення SAR, що знаходяться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, від 22 до 60 і від 30 до 60, і воду завантажують у зону реакції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 0,1 до 60 мол. %, наприклад, від 3 до 40 мол. %, наприклад, від 5 до 30 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти).

40 У ще одному варіанті здійснення даного винаходу цеолітом є фер'єрит, переважно фер'єрит у його водневій формі, ацетон завантажують у зону реакції у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, у кількості, що становить від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи рециркульовані продукти). У цьому варіанті здійснення значення SAR фер'єриту може знаходитися у діапазоні від 30 до 55. Воду можна завантажити у зону реакції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 0,1 до 60 мол. %, наприклад, від 3 до 40 мол. %, наприклад, від 5 до 30 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти).

50 У зону реакції також можна завантажити розріджувач, такий як інертний газ, наприклад, азот і гелій.

Спосіб можна провести у зоні реакції, як парофазну або як рідкофазну реакцію, наприклад, як реакцію у фіксованому шарі або як реакцію у суспензії.

55 Якщо спосіб проводять, як парофазну реакцію, то сировина до введення у зону реакцію може бути рідкофазною. Однак перед взаємодією з цеолітом рідкофазні компоненти необхідно випарувати, наприклад, шляхом використання пристрою для попереднього нагрівання.

Спосіб проводять при температурах, що знаходяться у діапазоні від 200 до 260°C , наприклад, від 200 до 250°C , наприклад, від 220 до 250°C і від 210 до 250°C .

60 У кращому варіанті здійснення даного винаходу спосіб спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру проводять шляхом введення у взаємодію метанольної сировини і

метилацетатної сировини, причому щонайменше одна така сировина необов'язково містить ацетон, наприклад, у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти), при температурі, що знаходиться у діапазоні від 220 до 250°C , або яка перебуває у діапазоні від 210 до 250°C , з цеолітом, що має каркасну структуру FER, таку як фер'єрит, переважно з водневою формою цеоліту або фер'єриту, що має структуру FER, і переважно що має значення SAR, що знаходиться в діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, від 22 до 60 і від 30 до 60.

У іншому варіанті здійснення способу спільного отримання оцтової кислоти і диметилового ефіру проводять шляхом введення у взаємодію метанольної сировини і метилацетатної сировини, причому щонайменше одна така сировина необов'язково містить ацетон, наприклад, у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції (включаючи будь-які рециркульовані продукти), при температурі, що знаходиться у діапазоні від 210 до 250°C , з цеолітом, яким є фер'єрит у водневій формі, і цей фер'єрит має значення SAR, що знаходиться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, від 22 до 60 або від 30 до 60.

Спосіб можна проводити при атмосферному тиску або при тисках, що перевищують атмосферний. Якщо спосіб проводять у рідкій фазі, то реакцію переважно проводять при повному тиску, який достатній для того, щоб утворюваний диметиловий ефір знаходився у розчині. Тому переважно, щоб тиск становив не менше 40 бар, наприклад, від 40 до 100 бар надлишкового тиску, більш переважно від 40 до 60 бар надлишкового тиску. Якщо спосіб проводять у паровій фазі, то переважні робочі тиски перебувають у діапазоні від атмосферного до 30 бар надлишкового тиску, наприклад, від 2 до 20 бар надлишкового тиску.

Годинна об'ємна швидкість газу (ЧОСГ) переважно знаходиться у діапазоні від 500 до 40000 г^{-1} , наприклад, від 2000 до 25000 г^{-1} , наприклад, від 1000 до 15000 г^{-1} .

Годинна об'ємна швидкість рідини (ГОШР) переважно знаходиться у діапазоні від 0,2 до 20, наприклад, у діапазоні від 0,5 до 10 г^{-1} , наприклад, від 0,5 до 5 г^{-1} або в діапазоні від 2 до 8 г^{-1} .

Спосіб можна проводити у безперервному або періодичному режимі, переважно у безперервному режимі.

У контексті даного винаходу потік продукту містить оцтову кислоту і диметиловий ефір. Потік продукту необов'язково може містити воду, метанол, що не прореагував, і метилацетат, що не прореагував. Оцтову кислоту і диметиловий ефір можна витягти з потоку продукту за допомогою звичайних методик очистки, таких як дистиляція. Диметиловий ефір зазвичай витягають у вигляді верхнього погону дистиляційної колони і оцтову кислоту зазвичай витягують з колони у вигляді нижньої фракції разом з метилацетатом, метанолом і водою. Оцтову кислоту можна відокремити від цих компонентів за допомогою наступної дистиляції. Витягнутий диметиловий ефір можна продати або його можна використовувати як сировину для способів отримання метилацетату шляхом карбонілювання. Оцтову кислоту можна продати або її можна використовувати як сировину для інших наступних технологій, таких отримання вінілацетату або етилацетату.

Даний винахід ілюструється наведеними нижче не обмежуваними прикладами.

Приклад 1

Серію фер'єритів у водневій формі, які мають значеннями SAR, що дорівнюють 20, 30, 40, 50 і 55, отримували з їх відповідних амонієвих форм (випускаються фірмою Zeolyst International Inc.) шляхом прожарювання на повітрі при 500°C протягом 3 г.

Приклад 2

0,015 г Кожного фер'єритного каталізатора, отриманого відповідно до прикладу 1, пресували і просіювали і отримували частинки, що мають розмір від 100 до 160 мкм, їх поміщали у реактор і на них наносили 150 мкл карборунда. У реактор вводили азот і гелій при швидкості, що дорівнює $4,4\text{ мл / хв}$ і $0,9\text{ мл / хв}$ відповідно, що забезпечувало годинну об'ємну швидкість газу, рівну $16\ 000\text{ г}^{-1}$. Тиск підвищували до 10 бар надлишкового тиску і температуру реактора встановлювали такою, яка дорівнює 180°C . Парофазне завантаження, що містить 50 мол. % метилацетату, 30 мол. % метанолу і 20 мол. % води, пропускали через шар каталізатора при годинниковій об'ємній швидкості газу, що дорівнює 4000 г^{-1} , і витримували при температурі реактора, такою, яка дорівнює 180°C , протягом 48 год., потім температуру підвищували до 220°C і витримували протягом 120 год. і потім температуру знижували до 180°C і витримували протягом 36 г. Вихідний потік з реактора періодично аналізували із використанням газового хроматографа Interscience Trase, забезпеченого двома детекторами ДТП (детектор теплопровідності) і одним детектором ПІД (полум'яний іонізаційний детектор), і він містив оцтову кислоту і диметиловий ефір. Дезактивацію фер'єритного каталізатора визначали на

основі зниження його активності при 220° С протягом 120 г. Відносні швидкості дезактивації каталізаторів наведені в таблиці 1. Чим вище відносна швидкість дезактивації, тим повільніше протікає дезактивація каталізатора.

Таблиця 1

Каталізатор	SAR	Відносна швидкість дезактивації
Н-фер'єріт	20	1
Н-фер'єріт	30	2,6
Н-фер'єріт	40	3,2
Н-фер'єріт	50	5,3
Н-фер'єріт	55	8,4

5

Як можна бачити з таблиці 1, використання каталізаторів, які мають більш високе значення SAR, забезпечує суттєве зменшення швидкості дезактивації каталізатора і тому забезпечує збільшений термін служби каталізатора при здійсненні способу.

Приклад 3

10

Повторювали експеримент прикладу 2 із використанням фер'єрітних каталізаторів, отриманих відповідно до прикладу 1, за винятком того, що склад завантаження являвся наступним: 47,5 мол. % метилацетату, 28,5 мол. % метанолу, 19 мол. % води і 5 % ацетону. Завантаження пропускали через шар каталізатора при швидкості, що дорівнює 50 мкл / хв. Температуру у реакторі підтримували такою, яка дорівнює 180° С протягом 36 год., потім температуру підвищували до 200° С і підтримували протягом ще 72 год., потім температуру додатково підвищували до 220° С і підтримували протягом ще 72 год., потім температуру знижували до 180° С і підтримували протягом 48 г. Вихідний потік з реактора періодично аналізували із використанням газового хроматографа Interscience Trace, забезпеченого двома детекторами ДТП і одним детектором ПІД, і він містив оцтову кислоту і диметиловий ефір. Дезактивацію фер'єрітного каталізатора при температурах 200-220° С визначали на основі зниження його активності протягом 144 г. Відносні швидкості дезактивації каталізаторів наведені в таблиці 2. Чим вище відносна швидкість дезактивації, тим повільніше протікає дезактивація каталізатора.

15

20

Таблиця 2

Каталізатор	SAR	Відносна швидкість дезактивації
Н-фер'єріт	20	1
Н-фер'єріт	30	1,4
Н-фер'єріт	40	1,6
Н-фер'єріт	50	3,1
Н-фер'єріт	55	4,2

25

Як можна бачити з таблиці 2, у способах, що проводяться у присутності ацетону, використання каталізаторів, які мають більш високе значення SAR, забезпечує значне зменшення швидкості дезактивації каталізатора і тому забезпечує збільшений термін служби каталізатора при здійсненні таких способів.

30

Приклад 4

Повторювали спосіб гідролізу / дегідратації прикладу 2 із використанням у якості каталізаторів Н-фер'єрітів, що містять 20 мас. % оксиду алюмінію (наприклад, Zeolyst International Inc.). Фер'єріти мали значення SAR, що дорівнюють 20 і 55. Каталізатори використовували у формі частинок, які формували з циліндричних екструдатів, які мають діаметр, що дорівнює 3,2 мм, які розмелювали і просіювали і отримували частинки, що мають розмір від 100 до 160 мкм. У цьому прикладі встановлено, що дезактивація фер'єріту, що має значення SAR, що дорівнює 55, відбувалася в 6,6 разів повільніше, ніж дезактивація фер'єріту, що має значення SAR, що дорівнює 20.

35

Приклад 5

40

Повторювали експеримент прикладу 3 (гідроліз / дегідратація метанолу та метилацетат у присутності ацетону) із використанням у якості каталізаторів Н-фер'єрітів, які мають значення SAR, що дорівнюють 20 і 55, і містять 20 мас. % оксиду алюмінію (виготовлювач: Zeolyst International Inc.). Каталізатори використовували у формі частинок, які формували з циліндричних екструдатів, які мають діаметр, що дорівнює 3,2 мм, які розмелювали і просіювали

і отримували частинки, що мають розмір від 100 до 160 мкм. У цьому прикладі встановлено, що дезактивація фер'єриту, що має значення SAR, що дорівнює 55, відбувалася в 4,4 разів повільніше, ніж дезактивація фер'єриту, що має значення SAR, що дорівнює 20.

Приклад 6

У цьому прикладі у якості каталізаторів використовували Н-фер'єрити, які мають значеннями SAR, що дорівнюють 20 і 55 (виробник: Zeolyst International Inc), у вигляді порошку. 0,015 г Каталізатора пресували і просіювали і отримували частинки, що мають розмір від 100 до 160 мкм, їх поміщали у реактор і на них наносили 150 мкл карборунда. У реактор вводили азот і гелій при швидкості, що дорівнює 4,4 мл / хв і 0,9 мл / хв відповідно, що забезпечувало годинну об'ємну швидкість газу, рівну 16 000 г⁻¹. Тиск підвищували до 10 бар надлишкового тиску і температуру реактора встановлювали такою, яка дорівнює 180° С. Парофазне завантаження, що містить 72,0 мол. % метилацетату, 7,5 мол. % метанолу, 20 мол. % води і 0,5 мол. % ацетону, пропускали через шар каталізатора при годинниковій об'ємній швидкості газу, що дорівнює 4000 г⁻¹, і витримували при температурі реактора, такою, яка дорівнює 180° С, протягом 46 г. Потім температуру підвищували до 210° С (швидкість 3° С / хв) і витримували протягом 110 год. і потім температуру знижували до 180° С і витримували протягом 45 г. Потім температуру підвищували до 210° С і витримували протягом 111 г і потім температуру знижували до 180° С і витримували протягом 55 ч. Потім температуру підвищували до 230° С і витримували протягом 116 год. і потім температуру знижували до 180° С і витримували протягом 45 г. Потім температуру підвищували до 250° С і витримували протягом 97 г і потім температуру знижували до 180° С і витримували протягом 35 г. Швидкості дезактивації каталізаторів (виражені, як (виражені у% втрати ВПЕ) / день для диметилового ефіру (ДМЕ) і оцтової кислоти (ВПЕ = виходи продуктів за один прохід у одиницю часу)) визначали у ході проведення другого циклу при 210° С, а також при 230° С і 250° С. Результати представлені у наведеній нижче таблиці 3.

Таблиця 3

SAR каталізатору	ДМЕ ((виражені у% втрати ВПЕ) / день)			Оцтова кислота ((виражені у% втрати ВПЕ)/день)		
	210 °C	230 °C	250 °C	210 °C	230 °C	250 °C
20	4,0	9,2	16,5	3,8	8,0	12,3
55	1,3	3,3	8,5	0,9	3,4	5,5

Як можна бачити з таблиці 3, у разі реакцій, що проводяться у присутності ацетону, каталізатор, у якого значення SAR, що дорівнює 55, дезактивується зі швидкістю, значно меншою порівняно з каталізатором, що має більш низьке значення SAR.

Приклад 7

У цьому прикладі гідроліз / дегідратацію метанольної і метилацетатної сировини проводили у присутності і за відсутності ацетону і у присутності Н-фер'єритного каталізатора, що містить 20 мас. % оксиду алюмінію (значення SAR дорівнює 20, виробник: Zeolyst International Inc.) і використовуються в формі частинок розміром 250-500 мкм, які отримували шляхом подрібнення і просіювання екструдатів каталізатора, які мають діаметр, що дорівнює 3,2 мм.

0,3 г Каталізатора завантажували у кожний з 4 реакторів 4-реакторної каналної мікрореакторної установки. Мікрореакторна установка складалася з 4 окремих U-подібних реакторних пробірок, виготовлених зі сплаву Хастеллой, які мають внутрішній діаметр, що дорівнює 6 мм, у кожну з пробірок подавали окремі особливі потоки газоподібного (регулювали із використанням окремих клапанів для регулювання масової витрати) і рідкої сировини. Кожен потік рідкої сировини вводили у реактор у формі пари із використанням шприцевого насоса. До введення у взаємодію з шаром каталізатора пароподібне завантаження змішували з 80 мол. % інертного газу над попередніми шаром інертного карбиду кремнію, потім її пропускали через шар каталізатора при повній годинниковій об'ємній швидкості газу (ГОШГ), такою, яка дорівнює приблизно 10500 г⁻¹.

Рідке завантаження, що складається з 50 мол. % метилацетату, 30 мол. % метанолу і 20 мол. % води, завантажували у реактор 1. Рідкі завантаження, що складаються з метилацетату, метанолу, води із додаванням ацетону при молярної концентрації, такої, яка дорівнює 0,5, 1,0 і 3,0 %, завантажували у реактори 2, 3 і 4 відповідно.

У кожному реакторі встановлювали температуру проведення реакції, рівну 180° С, за допомогою нагрівача - лазні із псевдозрідженним шаром піску. Кожен реактор містив незалежний регулятор тиску і повний тиск при проведенні реакції у кожному реакторі підтримували таким,

що дорівнює 10 бар надлишкового тиску. Кожній реакції давали протікати протягом приблизно 450 г. Потік продукту з кожного реактора нагрівали у системі у системі нагрівальних печей і трубчастих нагрівачів для підтримки потоку у газовій фазі для проведення аналізу. Перед проведенням аналізу тиск у кожному потоці продукту знижували до атмосферного тиску. Кожен

5 потік продукту періодично аналізували за допомогою газової хроматографії (Agilent MicroGC) і отримували дані про склад компонентів завантаження та продукту. Вплив ацетону на робочі характеристики каталізатора протягом періоду часу, рівного від 50 до 400 г безперервної роботи, представлені у наведеній нижче таблиці 4.

Таблиця 4

Реактор	Ацетон (мол. %)	Швидкість втрати ВПЕ для ДМЕ у день (г / кг / г / день)	Швидкість втрати ВПЕ для оцтової кислоти у день (г / кг / г / день)
1	ацетон відсутній	2,7	4,3
2	0,5	2,8	5,0
3	1,0	5,0	6,1
4	3,0	8,3	9,9

10 Як можна ясно бачити з таблиці 4, присутність ацетону у реакційній суміші при проведенні дегідратації / гідролізу є шкідливою для каталізатора, оскільки призводить до підвищення швидкості дезактивації каталізатора.

15 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру з суміші метанолу і метилацетату, який включає введення у взаємодію метанольної сировини і метилацетатної сировини із каталітичною композицією у зоні реакції при температурі такої, яка дорівнює від 200 до 260 °C, із отриманням оцтової кислоти і диметилового ефіру, і де зазначена каталітична композиція включає цеоліт, який містить 2-мірну каналну систему, яка містить щонайменше один канал, утворений 10-членними кільцями, і має молярне відношення діоксид кремнію: оксид алюмінію, що становить щонайменше 22:1.

2. Спосіб за п. 1, у якому цеоліт додатково містить щонайменше один канал, утворений 8-членними кільцями.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому цеоліт має каркасну структуру, вибрану з групи, що включає FER, HEU, MFS, DAC, STI, NES, MWW і TER.

4. Спосіб за п. 3, у якому цеоліт має каркасну структуру FER.

5. Спосіб за п. 4, у якому цеолітом, що має каркасну структуру FER, є фер'єрит.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, у якому цеоліт знаходиться у водневій формі.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, у якому цеоліт має значення SAR, що знаходиться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, наприклад, від 30 до 60.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, де спосіб проводять при температурі, що знаходиться у діапазоні від 220 до 250 °C.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, у якому принаймні одна сировина, метанольна та/або метилацетатна, містить ацетон.

10. Спосіб за п. 9, у якому повна кількість ацетону, що міститься щонайменше у одній сировині, метанольній та/або метилацетатній, становить від >0 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження, включаючи будь-які рециркульовані продукти.

11. Спосіб за п. 1, у якому щонайменше одна сировина, метанольна та/або метилацетатна, містить ацетон, наприклад, у кількості, що становить від >0 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції, включаючи будь-які рециркульовані продукти, і метанольну і метилацетатну сировину при температурі, що знаходиться у діапазоні від 210 до 250 °C, вводять у взаємодію з цеолітом, який є фер'єритом у водневій формі, і цей фер'єрит має значення SAR, що знаходиться у діапазоні від 22 до 90, наприклад, від 30 до 90, від 22 до 60 або від 30 до 60.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, у якому метилацетатна сировина одержана каталізованим цеолітом карбонілюванням диметилового ефіру з утворенням метилацетату.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, у якому каталітична композиція містить щонайменше одне неорганічне оксидне сполучне.

14. Спосіб за п. 13, у яких сполучним є оксид алюмінію.

15. Спосіб за п. 13 або п. 14, у якому каталітична композиція знаходиться у формі екструдату.
16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, у якому молярне відношення метанол:метилацетат знаходиться у діапазоні від 1:0,1 до 1:40.
17. Спосіб за будь-яким з пп. 1-16, у якому воду переважно завантажують у зону реакції в кількості, що знаходиться у діапазоні від 0,1 до 60 мол. %, наприклад, від 3 до 40 мол. %, наприклад, від 5 до 30 мол. % у перерахунку на повне завантаження у зону реакції, включаючи рециркульовані продукти.
- 5 18. Спосіб за будь-яким з пп. 1-17, де спосіб проводять у паровій фазі.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601