



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **101704**

(13) **C2**

(51) МПК

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2011 07952	(72) Винахідник(и):	Хейзел Ніколас Джон (GB),
(22) Дата подання заявки:	19.11.2009		Кі Леслі Енн (GB),
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.04.2013		Робертс Марк Стівен (GB),
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	08253827.3		Санлі Джон Гленн (GB)
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.11.2008	(73) Власник(и):	БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД,
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		Chertsey Road, Sunbury on Thames,
(41) Публікація відомостей про заявку:	26.09.2011, Бюл.№ 18	(74) Представник:	Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.04.2013, Бюл.№ 8		Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2009/002696, 19.11.2009	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2005105720 A, 10.11.2005 US 2006252959 A1, 09.11.2006

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛУВАННЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛАЦЕТАТУ

(57) Реферат:

У заявці описаний спосіб одержання метилацетату за реакцією диметилового ефіру з монооксидом вуглецю у реакторі для карбонілування, що містить морденітний каталізатор, у присутності доданого метилацетату й/або оцтової кислоти.

UA 101704 C2

Даний винахід належить до способу карбонілування для одержання метилацетату за реакцією диметилового ефіру (ДМЕ) з монооксидом вуглецю у присутності доданого метилацетату й/або оцтової кислоти й морденітного каталізатора.

У промисловості використовують рідкофазні способи карбонілування, такі як карбонілування метанолу й/або його реакційноздатних похідних у присутності і омогенних каталізаторів із одержанням оцтової кислоти. Також відомі газофазні способи карбонілування з використанням метанолу й диметилового ефіру за допомогою гетерогенних каталізаторів.

В КР-А-0596632 описаний парофазний спосіб карбонілування метанолу з одержанням оцтової кислоти при високих температурах і тисках у присутності морденітного каталізатора, в який включені мідь, нікель, іридій, родій або кобальт.

У WO 01/07393 описаний спосіб каталітичного перетворення сировини, що містить монооксид вуглецю й водень, з одержанням щонайменше одного з наступних: спирту, простого ефіру та їх суміші, і реакції монооксиду вуглецю щонайменше з одним з наступних: спирт, простий ефір та їх суміші, у присутності каталізатора, вибраного з групи, що включає тверді надкислоти, гетерополікислоти, глини, цеоліти й молекулярні сита, при відсутності галогенідиного промотору, при температурі й тиску, достатніх для одержання щонайменше одного з наступних: складний ефір, кислота, ангідрид кислоти та їх суміші.

У WO 2005/105720 описаний спосіб одержання карбонової кислоти й/або її ефіру або ангідриду шляхом карбонілування аліфатичного спирту або його реакційноздатного похідного монооксидом вуглецю практично при відсутності галогенів при температурі у діапазоні 250-600 °C і тиску у діапазоні від 10 до 200 бар у присутності морденітного каталізатора, який модифікований міддю, нікелем, іридієм, родієм або кобальтом і як каркасні елементи містить кремній, алюміній і щонайменше один із наступних: галій, бор і залізо.

У WO 2006/121778 описаний спосіб одержання нижч. алкілового ефіру нижч. аліфатичної карбонової кислоти шляхом карбонілування в основному безводному середовищі нижч. алкілового простого ефіру, такого як диметиловий ефір, монооксидом вуглецю у присутності морденітного або ферьєритного каталізатора.

Недоліком проведення реакцій карбонілування у присутності цеолітного каталізатора, такого як морденітний, є те, що селективність продукту карбонілування, метилацетату, знижується внаслідок утворення побічних продуктів і, зокрема, утворення побічних продуктів метану й C₂₊-вуглеводнів. C₂₊-Вуглеводні звичайно являють собою C₂-C₆-аліфатичні вуглеводні, такі як етан і пропан, C₂-C₆-алкени, такі як етилен і пропілен. Також можуть утворитися ароматичні вуглеводні, такі як метиловані бензоли, наприклад, ксилоли.

Таким чином, було б корисно, якби можна було зменшити утворення такого побічного продукту у способах одержання метилацетату карбонілуванням при каталізі морденітом.

Відповідно до винаходу було встановлено, що, якщо реакцію карбонілування проводити у присутності доданого метилацетату (тобто метилацетату, що доданий на додаток до того, який утворюється у вигляді продукту реакції карбонілування між диметиловим ефіром і монооксидом вуглецю) й/або оцтової кислоти, то зменшується утворення побічних продуктів.

Відповідно до цього даний винахід відноситься до способу одержання метилацетату, що включає карбонілування диметилового ефіру монооксидом вуглецю в одній або більшій кількості зон реакції карбонілування у присутності морденітного каталізатора з одержанням метилацетату, який відрізняється тим, що щонайменше в одну зі зазначених зон реакції додають щонайменше один із наступних: метилацетат і оцтову кислоту.

Відповідно до винаходу було встановлено, що, якщо у способі карбонілування завантажують щонайменше один із наступних: метилацетат і оцтову кислоту, то зменшується утворення побічних продуктів і, зокрема, зменшується утворення побічних продуктів метану й C₂₊-вуглеводнів.

Крім того, якщо метилацетат міститься у диметиловому ефірі, що завантажуються, який вводиться у зону реакції при запуску реакції карбонілування, то було встановлено, що значно зменшується утворення вуглеводню й тим самим забезпечується поліпшення запуску реакції.

Таким чином, даний винахід також відноситься до застосування щонайменше одного з наступних: метилацетату й оцтової кислоти у способі карбонілування для зменшення утворення побічних продуктів, зазначений спосіб включає карбонілування диметилового ефіру монооксидом вуглецю в одному або більшій кількості зон реакції карбонілування у присутності морденітного каталізатора з одержанням метилацетату, яке відрізняється тим, що щонайменше в одну зі зазначених зон реакції додають щонайменше один із наступних: метилацетат і оцтову кислоту.

Спосіб, запропонований у даному винаході, являє собою спосіб карбонілування, в якому диметиловий ефір карбонілюють монооксидом вуглецю з одержанням метилацетату.

Диметилловий ефір може бути в основному чистим або може містити невеликі кількості інертних домішок. У промисловості диметилловий ефір одержують каталітичним перетворенням синтез-газу (сумішей водню й монооксиду вуглецю) над каїалізаюрами синтезу метанолу й дегідратації метанолу. Це каталітичне перетворення приводить до продукту, що переважно містить диметилловий ефір, але може містити й деяку кількість метанолу. У способі, запропонованому у даному винаході, диметилловий ефір, що завантажуються, може додатково містити невеликі кількості метанолу за умови, що кількість метанолу, що міститься у завантаженні, не настільки велика, щоб придушувати реакцію карбонілування, яка приводить до утворення метилацетату. Відповідно до винаходу було встановлено, що у диметилловому ефірі, що завантажуються, припустимий вміст метанолу, що становить 5 мас. % або менше, такий як 1 мас. % або менше.

Диметилловий ефір також може утворитися з диметилкарбонату, наприклад, при взаємодії рідкого диметилкарбонату з гамма-оксидом алюмінію з розкладанням диметилкарбонату з утворенням диметиллового ефіру й діоксиду вуглецю.

Диметилловий ефір переважно вводять у зону реакції при концентрації у діапазоні від не менше 1,0 до 20 мол. %, наприклад, від 1,5 до 10 мол. %, такий як від 2,5 до 5 мол. %, у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, (включаючи рециркульовані продукти) у зону реакції. Якщо використовують більше однієї зони реакції, то концентрації диметиллового ефіру, що вводиться у кожну зону реакції, можуть бути однаковими або різними. Диметилловий ефір, що вводиться у зону реакції, може являти собою свіжий і/або рециркульований диметилловий ефір.

На додаток до диметиллового ефіру й монооксиду вуглецю, газу, що завантажуються у зону реакції, можуть включати метилацетат, оцтову кислоту, водень й інертні газу, такі як азот, гелій і аргон.

У способі, запропонованому у даному винаході, щонайменше в одну зону реакції додають щонайменше один із наступних: метилацетат і оцтову кислоту. Якщо використовують більше однієї зони реакції, то метилацетат і/або оцтову кислоту можна додати у деякі, але необов'язково в усі зони реакції, що використовуються.

Якщо у зону реакції додають метилацетат, то молярне відношення кількості метилацетату до кількості диметиллового ефіру переважно перебуває у діапазоні від 1:100 до 5:1, такому як від 1:10 до 3:1.

Метилацетат переважно можна додавати у зону реакції у кількості, що становить 5 мол. % або менше, у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, (включаючи рециркульовані продукти). Метилацетат переважно додають у кількості, що перебуває у діапазоні від 0,05 до 5 мол. %, такому як від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, (включаючи рециркульовані продукти).

Якщо диметилловий ефір вводять у зону реакції у кількості, що становить 5 мол. %, то метилацетат переважно міститься у кількості, що становить від 0,5 до 2,5 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, (включаючи рециркульовані продукти).

Якщо додають оцтову кислоту, то вона взаємодіє з диметилловим ефіром, що міститься у зоні реакції, з утворенням метилацетату й метанолу. Кількість доданої оцтової кислоти переважно перебуває у діапазоні від (більше 0) до 1 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, (включаючи рециркульовані продукти), наприклад, у діапазоні від 0,1 до 0,8 мол. %.

Компоненти способу карбонілування можна завантажувати у зону реакції окремо або можна завантажувати у вигляді сумішей 2 або більшої кількості компонентів. Таким чином, метилацетат і/або оцтову кислоту можна завантажувати у зону реакції окремо або разом із диметилловим ефіром.

Метилацетат можна вводити у зону реакції у вигляді свіжого метилацетату й/або у вигляді рециркульованого метилацетату.

Альтернативно або додатково отриманий метилацетат із однієї зони реакції можна додавати у наступну зону реакції.

Метилацетат і оцтову кислоту можна завантажувати у зону реакції у вигляді пари або її можна завантажувати у вигляді рідини у зону попереднього випаровування, в якій їх перетворюють у пару до взаємодії з каталізатором.

У кращому варіанті здійснення використовують щонайменше 2 послідовні зони реакції, наприклад від 2 до 30 зон реакції, і диметилловий ефір вводять в одну або більшу кількість цих зон реакції у вигляді свіжого диметиллового ефіру разом щонайменше з одним із наступних: свіжий і/або рециркульований метилацетат і оцтова кислота.

Монооксид вуглецю може являти собою в основному чистий монооксид вуглецю, наприклад, монооксид вуглецю, який звичайно купують у постачальників технічних газів, або він може

містити домішки, які не заважають перетворенню диметилового ефіру у метилацетат, такі як азот, гелій, аргон, метан і/або діоксид вуглецю.

Спосіб, запропонований у даному винаході, можна проводити у присутності водню. Монооксид вуглецю й водень переважно можна завантажувати у зону реакції у вигляді суміші. Суміші водню й монооксиду вуглецю одержують у промисловості шляхом паровою риформінгу вуглеводнів і шляхом часткового окислювання вуглеводнів. Такі суміші звичайно називають синтез-газом. Синтез-газ в основному містить монооксид вуглецю й водень, але також може містити менші кількості діоксиду вуглецю.

Молярне відношення монооксид вуглецю: водень переважно може перебувати у діапазоні від 1:3 до 15:1, такому як від 1:1 до 10:1, наприклад, від 1:1 до 4:1.

Якщо у способі використовується водень, він може перебувати при манометричному парціальному тиску, який дорівнює не нижче 0,1 бар, такому як від 1 до 30 бар.

Молярне відношення кількості монооксиду вуглецю до кількості диметилового ефіру переважно перебуває у діапазоні від 1:1 до 99:1, такому як від 2:1 до 60:1.

Каталізатор, що використовується у способі, запропонованому у даному винаході, являє собою цеоліт морденіт. Структура морденіту добре відома й описана, наприклад, у публікації The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, 5th ed. Elsevier, Amsterdam, 2001). Наведена в інтернеті версія (<http://www.iza-structure.org/databases/>) являє собою зведення топологічних і структурних характеристик цеолітів, включаючи морденіт.

Морденіт є у продажу, як Na-морденіт, NH₄-морденіт або H-морденіт. Для використання як каталізатор у способі карбонілування, запропонованому у даному винаході, морденіт переважно використовують у H-формі або піддають іонному обміну або у них іншим способом включають один або більшу кількість металів.

Амонієву форму морденіту можна перетворити у H-форму за добре відомими методиками, такими як прожарювання при високій температурі. Натрієву форму морденіту можна перетворити у кислотну форму (H-форму) шляхом проведеного спочатку перетворення в амонієву форму за допомогою іонного обміну з солями амонію, такими як нітрат амонію.

Альтернативно, у морденіт можна включити щонайменше один метал, переважно вибраний з групи, що включає мідь, срібло, золото, нікель, іридій, родій, платина, паладій або кобальт, більше переважно щонайменше один метал, вибраний з групи, що включає мідь і срібло.

Включення металів у морденіт можна проводити за будь-якою відомою методикою, такою як добре відомі методики іонного обміну, вологе просочення й так зване "просочення за вологоємністю". Якщо морденіт необхідно піддати іонному обміну, то до 100 % здатних до обміну катіонів центрів морденіту можна обміняти на іони металів за добре відомими методиками. Переважно, щоб всі катіони, що залишилися у підданому обміну морденіті, були протонами, отже, обмін зручно почати з амонієвої або водневої форми.

Як альтернатива іонному обміну, амонієву або водневу форму морденіту можна просочити розчином солей металів і потім висушити. Якщо використовують амонієву форму, то морденіт переважно прожарювати після завершення включення металів або іонного обміну з металами.

Включення металів у морденіт можна виразити за допомогою парціального включення металу у вигляді кількості грам-атомів металу на 1 грам-атом алюмінію, що міститься у морденіті. Включення металів також виразити у вигляді вираженого у відсотках молярного вмісту у перерахунку на вміст алюмінію у морденіті за допомогою співвідношення:

$$\text{мол. \% металу} = (\text{кількість грам-атомів металу} / \text{кількість грам-атомів алюмінію}) \times 100$$

Так, наприклад, вміст у морденіті, що становить 0,55 грам-атома міді на 1 грам-атом алюмінію еквівалентно рівному 55 мол. % вмісту міді у перерахунку на вміст алюмінію у морденіті.

Метал можна включити у кількості, що перебуває у діапазоні від 1 до 200 мол. % у перерахунку на вміст алюмінію, наприклад, від 50 до 120 мол. %, такому як від 50 до 110 мол. % у перерахунку на вміст алюмінію у морденіті.

Переважно, якщо морденітний каталізатор, призначений для використання у даному винаході вибраний з групи, що включає H-морденіт, морденіт, що містить мідь, і морденіт, що містить срібло.

Для використання у способі, запропонованому у даному винаході, переважно, щоб морденіт мав відношення кількості діоксиду кремнію до кількості оксиду алюмінію, яке дорівнює не менше 5, але переважно менше або дорівнює 100, наприклад у діапазоні від 6 до 90, наприклад, від 10 до 40.

Спосіб, запропонований у даному винаході, переважно проводити в основному безводному середовищі, тобто в основному при відсутності води. Карбонілування диметилового ефіру з утворенням метилацетату не приводить до утворення води in situ. Встановлено, що вода

придушує карбонілування диметилового ефіру з утворенням метилацетату. Тому у способі, запропонованому у даному винаході, підтримують як можна більше низький вміст води. Для цього реагенти диметиловий ефір і монооксид вуглецю (і морденітний каталізатор) переважно сушать до введення у реакцію. Однак невеликі кількості води можуть бути припустимі без шкідливого впливу на утворення метилацетату. Вода переважно може міститися у диметиловому ефірі, що завантажується, у кількості, що становить 2,5 мас. % або менше, наприклад 0,5 мас. % або менше.

Спосіб, запропонований у даному винаході, переважно можна здійснювати при температурі у діапазоні від 100 до 350 °C.

Спосіб, запропонований у даному винаході, можна здійснювати при манометричному тиску у діапазоні від 1 до 100 бар, такому як від 10 до 100 бар.

Годинна об'ємна швидкість газу (ГОШГ) переважно перебуває у діапазоні від 500 до 40000 год.⁻¹, такому як від 4000 до 10000 год.⁻¹.

Оскільки спосіб, запропонований у даному винаході, переважно здійснювати практично при відсутності води, переважно, щоб морденітний каталізатор сушили до використання. Каталізатор можна сушити, наприклад, шляхом нагрівання до температури, яка дорівнює від 400 до 500 °C.

Переважно, щоб морденітний каталізатор активували безпосередньо перед використанням шляхом нагрівання каталізатора при підвищеній температурі протягом щонайменше 1 год. у потоці азоту, монооксиду вуглецю, водню або їх сумішей.

Спосіб, запропонований у даному винаході, переважно здійснювати практично при відсутності галогенідів, таких як йодид. Термін "практично" означає, що вміст галогеніду, наприклад, йодиду у реагуючих газах і каталізаторі становить менше 500 част./млн, переважно менше 100 част./млн.

Спосіб, запропонований у даному винаході, переважно здійснювати з використанням нерухливого шару, псевдозрідженого шару або рухливого шару морденітного каталізатора.

Спосіб, запропонований у даному винаході, можна здійснювати в одній зоні реакції або щонайменше у 2 послідовних зонах реакції, наприклад з використанням від 2 до 30 зон реакції. Одна або більша кількість зон реакції можуть перебувати в одній реакційній посудині. При необхідності між зонами реакції можна встановити додаткові пристрої, що нагрівають або охолоджують.

Первинним продуктом способу, запропонованого у даному винаході, є метилацетат, але можуть утворюватися й невеликі кількості оцтової кислоти. Метилацетат, що утворився, можна витягти у вигляді пари й потім сконденсувати у рідину.

Метилацетат можна витягти й продати без обробки або його можна направити в інші хімічні процеси. Після витягання метилацетату з продуктів реакції карбонілування його частину або весь можна гідролізувати з одержанням оцтової кислоти. Альтернативно, весь продукт реакції карбонілування можна направити на стадію гідролізу й потім відокремити оцтову кислоту. Гідроліз можна проводити за відомими методиками, такими як реакційна дистиляція у присутності кислотного каталізатора.

Спосіб можна здійснювати у вигляді безперервного або періодичного способу, переважно у вигляді безперервного способу.

На кресленнях представлено наступне:

На фіг. 1 наведена залежність від часу виходу метану у г/л/год за один прохід в одиницю часу (ВОЧ) у потоці для карбонілування, проведеного з використанням 0 мол. %, 0,05 мол. %, 0,625 мол. % і 2,5 мол. % метилацетату.

На фіг. 2 наведена залежність від часу виходу метану у г/л/год за один прохід в одиницю часу (ВОЧ) у потоці для карбонілування, проведеного з використанням 0 мол. % і 1 мол. % метилацетату й 2,5 мол. % диметилового ефіру.

На фіг. 3 наведена залежність від часу селективності утворення метилацетату у потоці для карбонілування, проведеного з використанням 0 мол. % і 1 мол. % метилацетату й 2,5 мол. % диметилового ефіру.

На фіг. 4 наведена залежність від часу виходу C₂₊-вуглеводнів у г/л/год за один прохід в одиницю часу (ВОЧ) у потоці для карбонілування, проведеного з використанням 0 мол. % і 1 мол. % метилацетату й 2,5 мол. % диметилового ефіру.

На фіг. 5 наведена залежність від часу виходу метану у г/л/год за один прохід в одиницю часу (ВОЧ) у потоці для карбонілування, проведеного з додаванням 0 мол. %, 0,3 мол. % і 0,625 мол. % оцтової кислоти.

Нижче даний винахід ілюструється за допомогою наступних прикладів.

Приклад 1

Карбонілування диметилового ефіру

Цей приклад демонструє вплив використання 0 мол. %, 0,05 мол. %, 0,625 мол. % і 2,5 мол. % метилацетату у завантаженні на карбонілування диметилового ефіру монооксидом вуглецю у присутності водню.

Кожну реакцію карбонілування проводили в установці проточного реактора високого тиску, що містить один реактор, виготовлений зі сплаву хастелой. Реактор містить 55 мл скляних кульок, 10 мл гамма-оксиду алюмінію й 5 мл каталізатора, всі розділені скляною ватою. Каталізатор складається з морденіту (Zeolyst CBV21A) з включенням 55 мол. % міді. До використання каталізатор ущільнювали під тиском 12 т у прес-формі розміром 26 мм із використанням пневматичного преса, подрібнювали й просівали з одержанням фракції пелет розміром 500-1000 мкм. За допомогою гелію при швидкості потоку, яка дорівнює 13,2 л/год., над каталізатором створювали тиск, який дорівнює 30 бар, необхідний для проведення реакції, і потім нагрівали до 100 °C і при цій температурі витримували протягом 17 год. Потім температуру лінійно підвищували до 300 °C зі швидкістю 3 °C/хв, потім вводили гелій, монооксид вуглецю й водень у молярному відношенні, що становить 1:4:1 (He:CO:H₂) для підтримки ГОШГ, яка дорівнює 4000/год., протягом 2 год. Через 2 год. у реактор вводили кількість рідкого диметилкарбонату, необхідну для одержання 5 мол. % диметилового ефіру. У випадку використання метилацетату необхідну кількість його розчину у диметилкарбонаті також вводили у реактор разом із кількістю рідкого завантаження, необхідною для підтримки рівного 5 мол. % вмісту диметилового ефіру. Швидкості потоків гелію, монооксиду вуглецю, водню, диметилового ефіру й метилацетат були достатні для підтримки ГОШГ, яка дорівнює 4000/год. У випадку використання метилацетату потік гелію зменшували для підтримки ГОШГ, яка дорівнює 4000/год. Вихідний потік із реактора направляли у посудину для збирання рідини, температуру в якій підтримували рівною 20 °C, і у ній конденсувалися рідкі продукти. Ці продукти через постійні проміжки часу аналізували за допомогою газової хроматографії (ГХ) і визначали концентрації рідких реагентів і рідких продуктів реакції карбонілування. Потік пари, що залишився, аналізували за допомогою ГХ у режимі реального часу й визначали концентрації реагентів і продуктів реакції карбонілування. Реакцію проводили протягом до 160 год. при температурі 300 °C, тиску 30 бар і годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ), яка дорівнює 4000/год.

Значення ВОЧ (вихід за один прохід в одиницю часу) для побічного продукту метану наведені на фіг. 1. Фіг. 1 ясно показує, що наявність метилацетату у сировині, що вводиться у реакцію, значно зменшує утворення метану.

Приклад 2

Карбонілування диметилового ефіру з використанням 1 мол. % метилацетату

Карбонілування диметилового ефіру у присутності каталізатора, що містить морденіт (Zeolyst CBV21A) із включенням 55 мол. % міді, проводили у системі проточних реакторів високого тиску, що складається з 16 однакових реакторів типу, описаного у WO 2005063372. Використовували реактори з внутрішнім діаметром, який дорівнює 9,2 мм. У центр кожного реактора поміщали внутрішню трубку діаметром 3,2 мм, в яку поміщали термопару. До введення каталізатора у кожний реактор у тримач каталізатора поміщали шар корунду ситової фракції 125-160 мкм товщиною приблизно 10 см. Зверху на шар корунду поміщали 1,948 г каталізатора (розмір пелет від 125 до 160 мкм) у перерахунку на масу у сухому стані (визначали за втратами каталізатора при прожарюванні шляхом нагрівання каталізатора від кімнатної температури до 600 °C з постійною швидкістю, яка дорівнює приблизно 30 °C/хв), розведеного за допомогою 3 мл корунду (розмір пелет від 125 до 160 мкм). Кожну зі зазначених вище зон ущільнювали, ударяючи їх або струшуючи, і одержували стабільний шар і зону каталізатора певної початкової висоти. На розведений каталізатор наносили шар із часток корунду розміром 125-160 мкм товщиною приблизно 13 см. За допомогою суміші 2:1 CO: H₂ при швидкості потоку, яка дорівнює 12 л/год., над каталізатором створювали тиск, який дорівнює 70 бар, необхідний для проведення реакції. Потім каталізатор нагрівали до 220 °C зі швидкістю 0,5 °C/хв і при цій температурі витримували протягом 3 год. Потім температуру лінійно підвищували до 300 °C зі швидкістю 0,5 °C/хв, потім витримували протягом 3 год. Потім завантаження, що містить монооксид вуглецю й водень, заміняли на суміш монооксиду вуглецю, водню, диметилового ефіру, метилацетату, аргону й азоту у молярному відношенні CO/H₂/диметиловий ефір/Ar/метилацетат/N₂, що становить 54/29/2,5/5/1/8,5, при швидкості потоку, яка дорівнює 12 л/год, причому й диметиловий ефір зі швидкістю 0,30 л/год, і метилацетат зі швидкістю 0,12 л/год. завантажували у вигляді пари, і у повному завантаженні забезпечували молярне відношення CO/H₂/метилацетат/диметиловий ефір, що становить 54/29/1/2,5. Крім того, зі

змінною швидкістю, яка дорівнює 0-150 мл/хв, вводили азот для вирівнювання коливань тиску у вихідних каналах 16 реакторів. З випробувального реактора вихідний потік пропускали через газовий хроматограф для визначення концентрацій реагентів і продуктів карбонілування. Реакцію проводили протягом 150 год. при температурі 300 °С, тиску 70 бар, годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ) над каталізатором, яка дорівнює 4000/год., при молярному відношенні CO/H_2 /диметиловий ефір/Ar/метилацетат/ N_2 у повному завантаженні, що становить 54/29/2,5/5/1/8,5.

Експеримент А - Карбонілування диметилового ефіру при відсутності метилацетату у завантаженні

Повторювали процедуру, використану у прикладі 2, з тим виключенням, що у завантаженні для реакції карбонілування не містився метилацетат. Сировина для карбонілування містила суміш монооксиду вуглецю, водню, диметилового ефіру, аргону й азоту у молярному відношенні CO/H_2 /ДМЕ/Ar/ N_2 , що становить 54/29/2,5/5/9,5, при швидкості потоку, яка дорівнює 12 л/год.

Результати дослідження реакцій карбонілування, проведених у прикладі 2 і експерименті А, наведені на фіг. 2-4. Виходи побічних продуктів метану й C_{2+} вуглеводнів за один прохід в одиницю часу (ВОЧ) наведені на фіг. 2 і 4 відповідно. Селективність утворення метилацетату представлена на фіг. 3.

З даних, наведених на фіг. 2 і 4, можна ясно бачити, що наявність метилацетату у завантаженні для реакції карбонілування зменшує кількість метану й C_{2+} вуглеводнів, що утворюються, у порівнянні з кількістю, що утвориться при відсутності метилацетату у завантаженні для реакції.

З даних, наведених на фіг. 3, можна бачити, що наявність метилацетату у завантаженні для реакції карбонілування приводить до збільшення селективності утворення метилацетату у порівнянні зі завантаженням для реакції, яке спостерігається при відсутності метилацетату.

Приклад 3

Карбонілування диметилового ефіру при додаванні 5 мол. % метилацетату

Карбонілування диметилового ефіру у присутності каталізатора, що містить морденіт (Zeolyst CBV21A) із включенням 55 мол. % міді, проводили у системі проточних реакторів високого тиску, що складається з 16 однакових реакторів типу, описаного у WO 2005063372.

Кожний реактор мав внутрішній діаметр, який дорівнює 3,6 мм. До введення каталізатора у реактор у відповідний тримач каталізатора поміщали шар стеатиту ситової фракції 100-350 мкм товщиною приблизно 5 см. Зверху на шар стеатиту поміщали зону корунду ситової фракції 125-160 мкм товщиною приблизно 5 см. Зверху на шар корунду поміщали 0,625 г каталізатора (розмір пелет від 125 до 160 мкм) у перерахунку на масу у сухому стані (визначали за втратами каталізатора при прожарюванні шляхом нагрівання каталізатора від кімнатної температури до 600 °С з постійною швидкістю, яка дорівнює приблизно 30 °С/хв), розведеного за допомогою 3 мл корунду (розмір пелет від 125 до 160 мкм). Каталізатор накривали шаром корунду товщиною приблизно 5 см із частками розміром 125-160 мкм. Зверху на шар корунду поміщали зону стеатиту ситової фракції 100-350 мкм товщиною приблизно 5 см. Кожну зі зазначених вище зон ущільнювали, ударяючи їх або струшуючи, і одержували стабільний шар і зону каталізатора певної початкової висоти. За допомогою суміші 4:1 $\text{CO}:\text{H}_2$ при швидкості потоку, яка дорівнює 4,275 л/год, над каталізатором створювали тиск, який дорівнює 70 бар, необхідний для проведення реакції. Потім каталізатор нагрівали до постійної температури, яка дорівнює 220 °С зі швидкістю 0,5 °С/хв і при цій температурі витримували протягом 3 год. Потім температуру лінійно підвищували до 300 °С зі швидкістю 0,5 °С/хв, потім витримували протягом 3 год. Потім завантаження, що містить монооксид вуглецю й водень, заміняли на завантаження CO/H_2 /диметиловий ефір у молярному відношенні, що становить 72/18/10, при швидкості потоку, яка дорівнює 4,275 л/год., причому швидкість завантаження пари диметилового ефіру дорівнювала 0,4275 л/год. Крім того, зі змінною швидкістю, яка дорівнює 0-50 мл/хв, вводили азот для вирівнювання коливань тиску у вихідних каналах 16 реакторів. З випробувального реактора вихідний потік пропускали через газовий хроматограф для визначення концентрацій реагентів і продуктів карбонілування. Реакцію проводили протягом 148 год. при температурі 300 °С, тиску 70 бар, годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ), яка дорівнює 4275/год. при молярному відношенні CO/H_2 /диметиловий ефір у повному завантаженні, що становить 72/18/10. Після проведення реакції всього протягом 148 год. завантаження заміняли на суміш CO/H_2 /диметиловий ефір у молярному відношенні, що становить 76/19/5, і реакцію проводили протягом ще 49 год. Після проведення реакції всього протягом 197 год. у реактор для карбонілування вводили додаткове завантаження метилацетату, у підсумку у реактор вводили завантаження CO/H_2 /диметиловий ефір/метилацетат у молярному відношенні, що становить 72/18/5/5, при температурі 300 °С, тиску 70 бар і годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ), яка

- дорівнює 4275/год. Реакцію проводили протягом ще 45 год. Після проведення реакції всього протягом 242 год. метилацетат введення додаткового завантаження припиняли й завантаження у реактор заміняли на суміш CO/H₂/диметиловий ефір у молярному відношенні, що становить 76/19/5, при температурі 300 °С, тиску 70 бар і годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ), яка дорівнює 4275/год. Реакцію проводили протягом ще 74 год. Результати дослідження реакції карбонілування наведені нижче у таблиці 1.

Таблиця 1

Час/год	Завантаження ДМЕ/мол. %	Завантаження MeOAc/мол. %	ВОЧ для метану/г.л ⁻¹ .год. ⁻¹
194	5	0	6
223	5	5	<2
288	5	0	6

- У таблиці 1 наведені результат за впливом наявності або відсутності додаткового завантаження метилацетату на утворення побічного продукту метану. Ясно можна бачити, що наявність метилацетату у завантаженні для карбонілування придушує утворення метану й що при відсутності метилацетату у завантаженні для карбонілування збільшується утворення метану.

Приклад 4

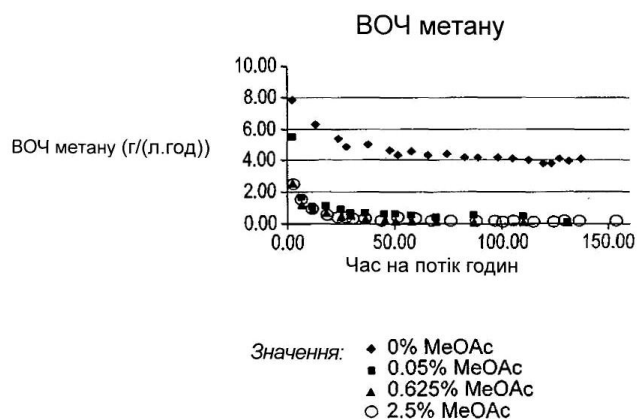
- Цей приклад демонструє вплив використання 0 мол. %, 0,3 мол. % і 0,625 мол. % оцтової кислоти на карбонілування диметилового ефіру. Повторювали процедуру, використану у прикладі 1, з тим виключенням, що метилацетат заміняли на 0,3 мол. % або 0,625 мол. % оцтової кислоти.

- Значення ВОЧ (вихід за один прохід в одиницю часу) для побічного продукту метану наведені на фіг. 5. Дані фіг. 5 ясно показують, що додавання оцтової кислоти до реакційної суміші приводить до значного зменшення утворення метану.

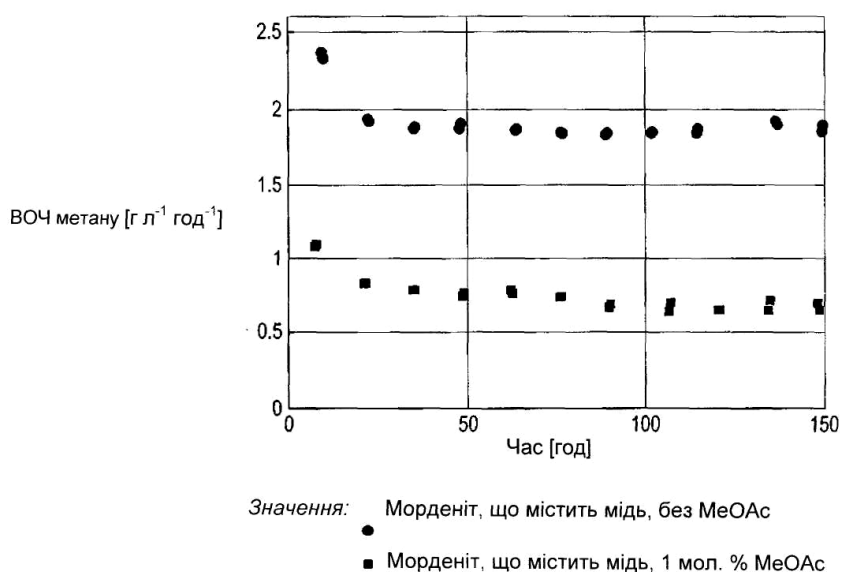
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання метилацетату, що включає карбонілування диметилового ефіру монооксидом вуглецю в одній або більшій кількості зон реакції карбонілування у присутності морденітного каталізатора з одержанням продукту метилацетату, який **відрізняється** тим, що щонайменше в одну зі зазначених зон реакції додають щонайменше один із наступних: метилацетат і оцтову кислоту.
2. Спосіб за п. 1, який здійснюють у присутності водню.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому молярне відношення кількості метилацетату до кількості диметилового ефіру перебуває у діапазоні від 1:100 до 5:1.
4. Спосіб за п. 3, у якому молярне відношення кількості метилацетату до кількості диметилового ефіру перебуває у діапазоні від 1:10 до 3:1.
5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, у якому метилацетат додають у зону реакції у кількості, що перебуває у діапазоні від 0,05 до 5 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, включаючи рециркульовані продукти.
6. Спосіб за п. 5, у якому метилацетат додають у зону реакції у кількості, що перебуває у діапазоні від 0,5 до 5 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, включаючи рециркульовані продукти.
7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, у якому метилацетат додають у зону реакції у вигляді свіжого й/або рециркульованого метилацетату й/або у вигляді продукту метилацетату, що утворився.
8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, у якому метилацетат вводять у зону реакції при запуску способу карбонілування.
9. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому оцтову кислоту додають у зону реакції у кількості, що перебуває у діапазоні від більше 0 до 1 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, включаючи рециркульовані продукти.
10. Спосіб за п. 9, у якому оцтову кислоту додають у зону реакції у кількості, що перебуває у діапазоні від 0,1 до 0,8 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, що завантажуються, включаючи рециркульовані продукти.
11. Спосіб за будь-яким із пп. 1-10, у якому морденітний каталізатор вибраний з групи, що включає Н-морденіт, морденіт, що містить мідь, і морденіт, що містить срібло.
12. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який здійснюють у 2-30 послідовних зонах реакції.

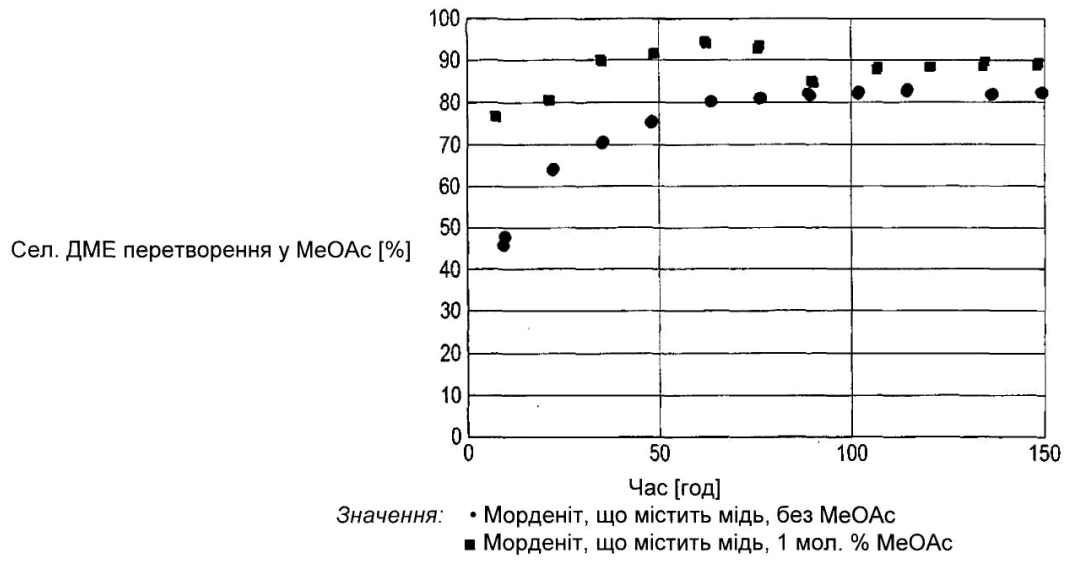
13. Спосіб за п. 12, у якому диметиловий ефір вводять у зону реакції у вигляді свіжого й/або рециркульованого диметилового ефіру.
14. Спосіб за п. 13, у якому диметиловий ефір вводять у зону реакції у вигляді свіжого диметилового ефіру разом щонайменше з одним із наступних: свіжий і/або рециркульований метилацетат і оцтова кислота.
- 5 15. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому продукт метилацетат, що утворився, гідролізують з одержанням оцтової кислоти.



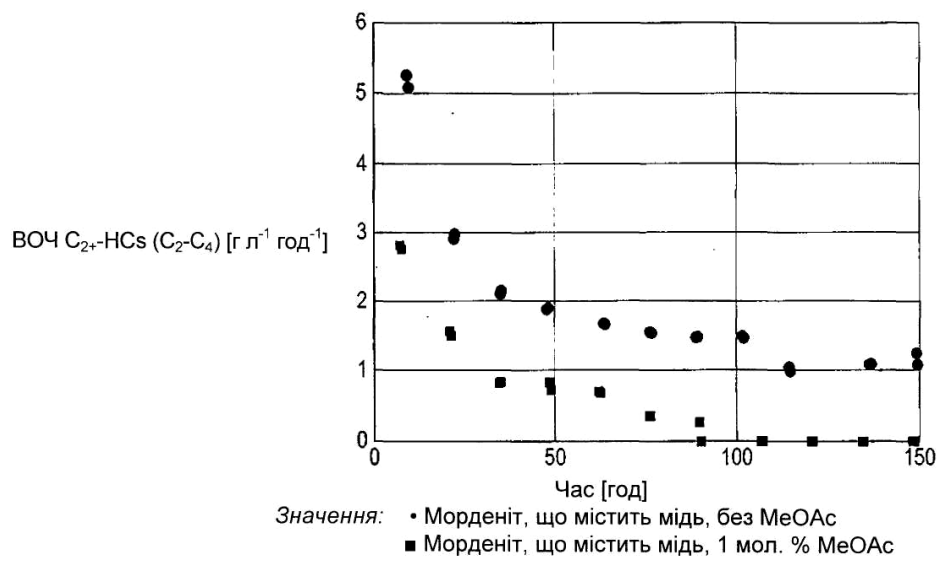
Фіг.1



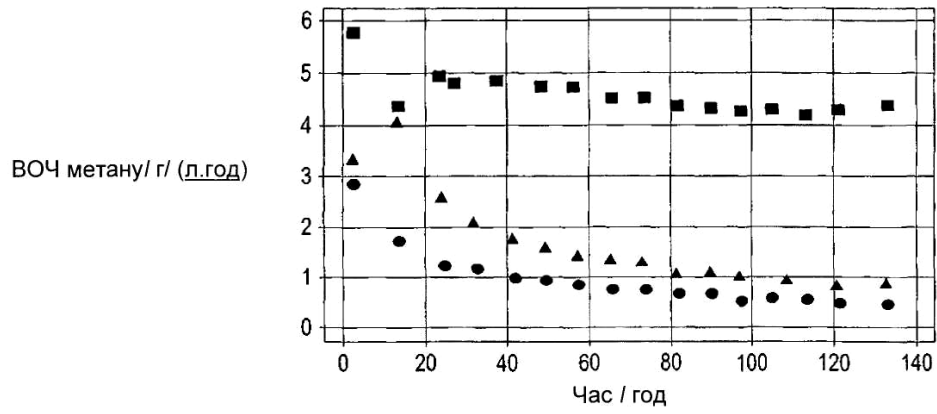
Фіг.2



Фіг.3



Фіг.4



Значення: 0% Оцтової кислоти
 0.3% Оцтової кислоти
 0.625% Оцтової кислоти

Фіг.5

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

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

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