



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 103387

(13) C2

(51) МПК

B01J 29/18 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2011 14592	(72) Винахідник(и):	Дітцель Еверт Ян (NZ/GB), Гаджа Богдан Костін (RO/GB)
(22) Дата подання заявки:	06.05.2010	(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:	10.10.2013	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	09251312.6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 1985362 A1, 29.10.2008 WO 2008/147190 A1, 04.12.2008 DE 4116630 A1, 26.11.1992 US 5118482 A, 02.06.1992 US 3374182 A, 19.03.1968
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	14.05.2009		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	27.02.2012, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.10.2013, Бюл.№ 19		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2010/000893, 06.05.2010		

## (54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ

## (57) Реферат:

Спосіб одержання оцтової кислоти й/або метилацетату шляхом карбонілювання метанолу й/або його реакційноздатних похідних монооксидом вуглецю у присутності каталізатора, яким є морденіт, який оброблений водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат-іони й галат-іони, і має молярне відношення діоксиду кремнію:Х<sub>2</sub>О<sub>3</sub> , де Х означає Al і/або Ga, що становить не менше 12:1.

UA 103387 C2



Даний винахід відноситься до способу карбонілювання, який призначений для карбонілювання метанолу й/або його реакційноздатних похідних монооксидом вуглецю для одержання оцтової кислоти й/або метилацетату у присутності морденітного каталізатора, що має поліпшену каталітичну активність при карбонілюванні.

Цеоліти є мікропористими кристалічними структурами, які широко використовуються як каталізатори у нафтопереробній і хімічній промисловості. Перенос молекул через мікропори цеолітів відбувається шляхом дифузії й передбачається, що це впливає на швидкість реакції. Однак мікропористий каркас обмежує дифузію, утрудняє доступ до активних центрів і обмежує швидкість реакції. Були початі спроби поліпшення каталітичної ефективності шляхом включення мезопор у мікропористу структуру. Мезопори забезпечують поліпшений доступ до мікропор і тим самим підвищують швидкість дифузії й внаслідок цього поліпшують каталітичні характеристики.

Показано, що ефективною методикою збільшення мезопористості цеолітів є селективна екстракція кремнію з каркаса цеоліту, що у даній галузі техніки називається десилілюванням. Екстракція кремнію з каркаса приводить до зменшення молярного відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію для отриманого цеоліту.

Використання десилілювання для збільшення мезопористості морденіту, наприклад, описане у WO 2008/147190. У WO 2008/147190 мезопористий морденіт одержують за допомогою обробки недеалюмінованого морденіту, що має атомне відношення кількості каркасного Si до кількості Al, рівним не менше 15, лугом, таким як гідроксид натрію, для утворення мезопористості шляхом видалення кремнію.

В US 5118482 описаний спосіб реалюмінування цеолітів і тим самим зменшення відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію й при цьому вміст каркасного алюмінію у збідненому каркасним алюмінієм цеоліті, що містить некаркасний алюміній, збільшується при взаємодії цеоліту з водним розчином основи при температурі вище приблизно 25 °C.

Відомо, що цеоліти, такі як морденіт, каталізують реакції перетворень вуглеводнів, таких як крекінг і гідрокрекінг. Наприклад, в US 3374182 описаний спосіб обробки морденітів водними розчинами луку для застосування у реакціях гідролітичного перетворення. Аналогічним чином, у DE 4116630 описаний спосіб включення елементів у кристалічні алюмосилікати, які можна використовувати для каталізу у реакціях перетворень вуглеводнів.

Відомі способи карбонілювання для одержання оцтової кислоти й/або метилацетату шляхом карбонілювання метанолу й/або його реакційноздатних похідних монооксидом вуглецю. У таких способах звичайно використовують каталізатори на основі металу групи VIII, такого як родій та іридій. Також відомо, що морденіти каталізують реакції карбонілювання. Наприклад, в EP-A-1985362 описаний спосіб карбонілювання диметилового ефіру у присутності морденітного каталізатора. В EP-A-1985362 встановлено, що поліпшену каталітичну активність можна забезпечити шляхом використання морденітного каталізатора, в який включені срібло й/або мідь і також невелика кількість платини.

Таким чином, відоме поліпшення каталітичної активності морденіту при карбонілюванні шляхом використання активуючих металів. Однак використання дорогих металів небажане й тому необхідно розробити альтернативні способи поліпшення каталітичної активності морденіту у способах карбонілювання й, зокрема, поліпшення каталітичної активності морденіту при карбонілюванні метанолу й/або його реакційноздатних похідних для одержання оцтової кислоти й/або метилацетату.

Відповідно до винаходу було встановлено, що каталітичну активність морденіту у реакціях карбонілювання можна поліпшити шляхом обробки морденіту водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат-іони й галат-іони.

Відповідно до цього даний винахід відноситься до способу одержання щонайменше одного продукту карбонілювання, вибраного з групи, що включає оцтову кислоту й метилацетат, спосіб включає карбонілювання щонайменше одного карбонілювального реагенту, вибраного з групи, що включає метанол і його реакційноздатні похідні, монооксидом вуглецю у присутності каталізатора, де зазначеним каталізатором є морденіт, який оброблений водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат-іони й галат-іони, і має відношення діоксид кремнію:X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (де X означає Al і/або Ga), що становить не менше 12:1.

Морденіт, призначений для застосування як каталізатор у способі карбонілювання, запропонованому у даному винаході, являє собою морденіт, який піддадуть обробці водним розчином основи, що містить один або більшу кількість з наступних:алюмінат-іони й галат-іони.

Структура морденіту добре відома й визначена, наприклад, у публікації The Atlas Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5<sup>th</sup> ed. Elsevier, Amsterdam, 2001). Інтернет-Берсія (<http://www.iza-structure.org/databases/>) являє собою короткий опис топологічних і структурних даних цеолітів, включаючи морденіт.

Морденіт є природним цеолітом, але його можна синтезувати й придбати. Наявні у продажу форми морденіту включають натрієву форму, кислотну форму й амонієву форму. Морденітом, що піддається обробці, може бути будь-яка форма морденіту, але переважно Н-форма (кислотна форма) або амонієва форма морденіту.

Відповідно до винаходу було встановлено, що обробка морденітів водним розчином основи, що містить алюмінат- і/або галат-іони, зменшує молярне відношення діоксид кремнію:Х<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (де Х означає Al і/або Ga) для морденітів. Відповідно до винаходу було встановлено, що це зменшення відношення діоксид кремнію:Х<sub>2</sub>О<sub>3</sub> приводить до морденітів, що мають значно кращу каталітичну активність при карбонілюванні, ніж еквівалентні, але неопрацьовані морденіти. Відповідно до винаходу також було встановлено, що при карбонілюванні каталітична активність оброблених морденітів краще, ніж у морденітів, які оброблені водним розчином основи при відсутності алюмінат- і галат-іонів.

Морденіт, який оброблений водним розчином основи, що містить алюмінат- і/або галат-іони, може мати відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію, що становить не менше 12:1, переважно перебуває у діапазоні від 12 до 250:1, наприклад, у діапазоні від 20 до 100:1, наприклад, у діапазоні від 25 до 60:1.

Водний розчин основи, що використовується у даному винаході, переважно містить гідроксид лужного металу, такий як гідроксид натрію або гідроксид амонію, розчинений у воді. Однак можна використовувати розчини іншої солі лужного металу, такі як розчини карбонату натрію за умови, що значення рН перевищує 8.

Водний розчин основи можна приготувати шляхом розчинення достатньої кількості придатної основи у воді із забезпеченням значення рН, що перевищує 8. Звичайно, значення рН розчину дорівнює 11 або вище, переважно, у діапазоні від 11 до 14.

Придатні концентрації розчинів гідроксиду лужного металу/гідроксиду амонію, таких як розчин гідроксиду натрію, перебувають у діапазоні від 0,01 М до 1,0 М.

Морденіт також обробляють одним з наступних: алюмінат- і галат-іони. "Алюмінат-іони" означає мономерні іонні частинки Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> і "галат-іони" означає мономерні іонні частинки Ga(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Одержання алюмінат- і галат-іонів є відомим. Можна використовувати будь-яке придатне джерело алюмінію й галію, який розчинний у вибраному водному розчині основи і який приводить до утворення у них алюмінат- і галат-іонів відповідно. Придатні джерела включають металеві алюміній і галій, сполуки, що містять алюміній, й сполуки, що містять галій.

Переважно, якщо алюмінат-іони можна одержати, наприклад, розчиненням металевого алюмінію й/або сполук, що містять алюміній, у надлишку водного розчину основи.

Придатні сполуки, що містять алюміній, включають алюмінати лужних металів, такі як алюмінат натрію, і солі алюмінію, такі як сульфат алюмінію, нітрат алюмінію, гідроксид алюмінію й ацетат алюмінію.

Галат-іони можна одержати, наприклад, розчиненням металевого галію й/або сполук, що містять галій, у надлишку водного розчину основи.

Придатні сполуки, що містять галій, які можна використовувати, включають ацетилацетонат галію, ацетат галію, нітрат галію й гідроксид галію.

Переважно, якщо морденіт обробляють водним розчином основи, що містить галат-іони.

Морденіт можна обробити за одностадійною методикою або за багатостадійною методикою.

За одностадійною методикою морденіт можна обробити одним водним розчином основи, що містить алюмінат- і/або галат-іони. Такий розчин можна одержати шляхом генерації алюмінат- і/або галат-іонів in situ у водному розчині основи. Як основа можуть виступати гідроксиди металів, такі як гідроксид натрію, або гідроксид амонію. Наприклад, єдиний розчин можна одержати шляхом додавання водного розчину сполуки, що містить алюміній і/або галій, до водного розчину основи, такого як гідроксид натрію або гідроксид амонію.

Альтернативно, морденіт можна обробити за багатостадійною методикою, в якій морденіт послідовно обробляють окремими водними розчинами (а) основи й (b) алюмінат і/або галат-іонів або їх джерела. Переважно, якщо морденіт на першій стадії взаємодіє з надлишком водного розчину основи й на другій стадії з водним розчином сполуки, що містить алюміній і/або галій.

Якщо морденіт послідовно обробляють водним розчином, що містить алюмінат- і/або галат-іони або їх джерело, то розчин можна безупинно додавати до обробленого основою морденіту або можна додавати порціями.

Концентрацію алюмінат- і/або галат-іонів у водному розчині основи можна міняти залежно від необхідного ступеня обробки. Відповідно до винаходу було встановлено, що ефективну концентрацію алюмінат-іонів у водному розчині основи можна створити при вмісті алюмінію,

який перебуває у діапазоні від 0,05 ммоль алюмінію на 1 г морденіту до 2 ммоль алюмінію на 1 г морденіту.

Ефективну концентрацію галат-іонів у водному розчині основи можна створити при вмісті галію, який перебуває у діапазоні від 0,05 ммоль галію на 1 г морденіту до 2 ммоль галію на 1 г морденіту.

Температура й тривалість обробки не є критичними факторами. Однак для даного необхідного ступеня обробки тривалість обробки залежить від температури, що використовується, концентрації основи й концентрації алюмінат- або галат-іонів і фізичних і хімічних характеристик попередника морденіту й, зокрема, від відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію. Звичайно можна використовувати тривалість обробки, рівну від не менше 30 хв до декількох годин.

Звичайно можна використовувати температури, що перебувають у діапазоні від 60 до 100 °C. Можна використовувати більше низькі температури, наприклад, температури, рівні 50 °C і нижче, однак звичайно чим більше низька температура використовується, тим більше тривалість обробки, що необхідна для необхідного ступеня обробки.

Відповідно до винаходу було встановлено, що ефективну обробку можна провести шляхом обробки морденіту, який має молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію, що перебуває у діапазоні від 25 до 60:1, такому як від 30 до 50:1, джерелом алюмінат- і/або галат-іонів, розчиненому у надлишку водного розчину гідроксиду лужного металу, такого як гідроксид натрію, розчин гідроксиду лужного металу переважно має значення pH, що перебуває у діапазоні від 11 до 14, при температурі, що перебуває у діапазоні від 50 до 100 °C, переважно, від 60 до 80 °C протягом не менше 30 хв, наприклад, протягом від 0,5 до 24 год., переважно, протягом від 0,5 до 10 год.

Переважно, якщо відношення діоксид кремнію: $X_2O_3$  для обробленого морденіту становить не менше 12:1, переважно перебуває у діапазоні від 12 до 250:1, наприклад, у діапазоні від 20 до 100:1 або від 20 до 250:1, наприклад, від 25 до 60:1 і від 20 до 40:1.

Звичайно оброблений морденіт має більше значний об'єм мезопор, ніж попередньо оброблений морденіт. Відповідно до винаходу було встановлено, що додавання алюмінат- і/або галат-іонів до водного розчину основи приводить до невеликого або не приводить до зміни об'єму мезопор морденіту, який оброблений водним розчином основи. Таким чином, передбачається, що збільшення об'єму мезопор у морденітах, які оброблені водним розчином основи, що містить алюмінат- і/або галат-іони, в основному обумовлено впливом основи.

Переважно, якщо оброблені морденіти мають об'єм мезопор, що перебуває у діапазоні від 0,10 і 0,50 мл/г.

Переважно, якщо оброблені морденіти мають відношення діоксид кремнію: $X_2O_3$ , що перебуває у діапазоні від 25 до 60:1 і об'єм мезопор, що перебуває у діапазоні від 0,10 до 0,50 мл/г.

Після обробки водним розчином основи, що містить алюмінат- і/або галат-іони, морденіт відфільтровують і промивають водою для видалення надлишку основи й сполук металу й потім сушать. Отриманий оброблений морденіт можна використовувати без додаткової обробки як каталізатор у способі карбонілювання, запропонованому у даному винаході, або його можна перетворити в Н-форму морденіту.

Обробка водневої або амонієвої форми морденіту водним розчином гідроксиду лужного металу приводить до обміну іонів водню або амонію на іони лужних металів. Однак для застосування як каталізатор у способі карбонілювання, запропонованому у даному винаході, переважно, якщо морденіт перебуває в амонієвій формі й більше переважно, якщо він перебуває в Н-формі. Таким чином, як добре відомо у даній галузі техніки, форму лужного металу можна перетворити в амонієву форму за допомогою обміну з водними розчинами солей амонію.

Амонієву форму морденіту можна перетворити в Н-форму за допомогою термічної обробки, такої як прожарювання, для забезпечення термічного розкладання іонів амонію й утворення Н-форми морденіту. Прожарювання можна проводити при температурі, рівній не менше 400 °C, такий як перебуває у діапазоні від 400 до 600 °C, наприклад, від 450 до 550 °C.

При типовій обробці джерело алюмінію й/або галію розчиняють у надлишку водного розчину основи, такого як гідроксид натрію. До розчину додають Н-морденіт, що має відношення діоксид кремнію: $X_2O_3$ , яке перебуває у діапазоні від 25 до 60:1, і нагрівають при температурі, рівній 65 °C протягом не менше 30 хв. Потім реакцію зупиняють і суміш охолоджують, наприклад, шляхом занурення посудини у суміш води з льодом, потім фільтрують і промивають деіонізованою водою. Після фільтрування й промивання морденіт сушать. Сушіння звичайно проводять при температурі, рівній приблизно 110 °C. Оброблений морденіт можна перетворити

в  $\text{NH}_4$ -форму морденіту за допомогою трьох послідовних операцій обміну з розчином нітрату амонію. Потім підданий обміну морденіт сушать, звичайно при  $110^\circ\text{C}$ , і прожарюють. Прожарювання можна провести у нерухливому повітрі при температурі, достатній для перетворення амонієвої форми в Н-форму морденіту, наприклад, при температурі, що

5 перебуває у діапазоні від  $450$  до  $550^\circ\text{C}$ .

Оброблені морденіти, запропоновані у даному винаході, застосовні як каталізатори у способах карбонілювання, наприклад, при карбонілюванні карбонілювальних реагентів, таких як метанол і/або його реакційноздатні похідні.

10 Таким чином, даний винахід також відноситься до застосування каталізатора, яким є морденіт, що має відношення діоксид кремнію: $\text{X}_2\text{O}_3$ , яке становить не менше 12:1, і цей морденіт оброблений водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат- і галат-іони, що забезпечує поліпшену каталітичну активність у способі одержання щонайменше одного продукту карбонілювання, вибраного з групи, що включає

15 оцтову кислоту й метилацетат, і цей спосіб включає карбонілювання щонайменше одного карбонілювального реагенту, вибраного з групи, що включає метанол і його реакційноздатні похідні, монооксидом вуглецю.

Каталізатор можна використовувати у способі, запропонованому у даному винаході, у будь-якій придатній формі, такий як порошки, пелети або інша форма екструдатів.

20 Каталізатор можна об'єднати зі сполучним. Переважно, якщо каталізатор, об'єднаний зі сполучним, є деалюмінованим. Можна використовувати будь-які придатні сполучні. Особливо придатними сполучними є неорганічні оксидні матеріали, такі як один або більша кількість, вибраних із групи, що включає діоксид кремнію, оксид алюмінію, алюмосилікат, силікат магнію й алюмосилікат магнію, переважно, оксид алюмінію або алюмосилікат. Приклади придатних оксидів алюмінію включають оксид алюмінію типу боміту й гамма-оксид алюмінію.

25 Переважно, якщо сполучним є тугоплавкий неорганічний оксид, причому цей неорганічний оксид стабільний при високій температурі й, особливо, стабільний при температурах, які можна використовувати для прожарювання каталізатора, таких як температура не нижче  $400^\circ\text{C}$ , наприклад, температура, що перебуває у діапазоні від  $400$  до  $550^\circ\text{C}$ .

30 Придатні сполучні можуть бути мезопористими, наприклад, неорганічні оксиди, що мають мезопористість, яка перебуває у діапазоні від  $1$  до  $500\text{ м}^2/\text{г}$ . Мезопористість означає суму повних площ поверхні мезопор і зовнішньої площі поверхні сполучного, визначеної за адсорбцією азоту за допомогою методики БЕТ (Брунауера-Еметта-Теллера). Мезопорою є пора, що має діаметр, який перебуває у діапазоні від  $2$  до  $50\text{ нм}$ .

35 Переважно, якщо мезопористі сполучні також мають низьку мікропористість, таку як мікропористість, що перебуває у діапазоні від  $1$  до  $100\text{ м}^2/\text{г}$ , переважно у діапазоні від  $1$  до  $10\text{ м}^2/\text{г}$ . Мікропористість означає суму повних площ поверхні мікропор і зовнішньої площі поверхні сполучного, визначеної за адсорбцією азоту за допомогою методики БЕТ. Мікропорою є пора, що має діаметр, рівний менше  $2\text{ нм}$ .

40 Переважно, якщо сполучне може міститися у кількості, що перебуває у діапазоні від  $10\%$  до  $80\text{ мас. \%}$  каталізатора, переважно, у діапазоні від  $20\%$  до  $65\text{ мас. \%}$  каталізатора, і більше переважно у кількості, що перебуває у діапазоні від  $35$  до  $65\text{ мас. \%}$  каталізатора.

45 Переважно, якщо каталізатори, призначені для застосування у способі, запропонованому у даному винаході, і, зокрема, деалюміновані каталізатори, можна об'єднати зі сполучним, яким є тугоплавкий неорганічний оксид, вибраний з групи, що включає один або більшу кількість з наступних:діоксид кремнію, оксид алюмінію й алюмосилікат, і неорганічний оксид є мезопористим і переважно, якщо неорганічний оксид має мезопористість, яка перебуває у діапазоні від  $50$  до  $500\text{ м}^2/\text{г}$ .

50 У способі карбонілювання, запропонованому у даному винаході, метанол і/або його реакційноздатну похідну карбонілюють монооксидом вуглецю. Реакційноздатні похідні метанолу, які можна використовувати як альтернатива або на додаток до метанолу, включають метилацетат і диметилловий ефір. Можна використовувати суміш метанолу та його реакційноздатної похідної, наприклад, суміш метанолу й метилацетату. Якщо карбонілювальним реагентом є диметилловий ефір, його можна утворити *in situ* з будь-якого придатного джерела, такого як диметилкарбонат. Наприклад, рідкий диметилкарбонат можна

55 ввести у взаємодію з гамма-оксидом алюмінію для розкладання диметилкарбонату на диметилловий ефір і діоксид вуглецю.

60 Залежно від природи карбонілювального реагенту, що використовується, спосіб, запропонований у даному винаході, можна проводити у безводному або в основному у безводному середовищі. Переважно, якщо в якості карбонілювального реагенту використовують метилацетат, спосіб проводять у присутності води. Вода може міститися у завантаженні у

молярному відношенні метилацетат:вода, що перебуває у діапазоні від 50:1 до 2:1. Установлено, що, якщо карбонілювальним реагентом є диметиловий ефір, то вода інгібує карбонілювання й тому при використанні диметилового ефіру як реагент спосіб переважно проводити в основному у безводному середовищі. "В основному у безводному" означає, що у

спосіб використовують як можна меншу кількість води. Для цього реагенти диметиловий ефір і монооксид вуглецю (і каталізатор) переважно сушать до введення у спосіб. Однак можуть міститися невеликі кількості води й вони не роблять шкідливого впливу на утворення продукту - метилацетату. Переважно, якщо вода може міститися у кількості, рівній менше 2,5 мас. %, наприклад, менше 0,5 мас. % у перерахунку на кількість диметилового ефіру.

Чистота монооксиду вуглецю, видимо, не є особливо критичним фактором, хоча бажано використовувати суміші газів, у яких основним компонентом є монооксид вуглецю. Припустима наявність невеликих кількостей домішок, таких як азот і інертні гази. Монооксид вуглецю можна використовувати у суміші з воднем. Переважно, якщо молярне відношення  $\text{CO}:\text{H}_2$  перебуває у діапазоні від 1:3 до 15:1, у такому як становить від 1:1 до 10:1. Наприклад, у способі, запропонованому у даному винаході, також можна використовувати суміші монооксиду вуглецю й водню, отримані риформінгом або частковим окислюванням вуглеводнів (синтез-газ).

Спосіб карбонілювання, запропонований у даному винаході, переважно проводять шляхом пропущення пари метанолу й/або пари диметилового ефіру й газоподібного монооксиду вуглецю, необов'язково у присутності водню, через нерухливий або псевдозріджений шар каталізатора при підтримці необхідних температури й тиску.

Спосіб карбонілювання переважно можна проводити при температурі, що перебуває у діапазоні від 100 °C до 400 °C, такий як рівна від 150 до 350 °C.

Спосіб карбонілювання можна проводити при тиску, що перебуває у діапазоні від 1 до 100 бар надлишкового тиску, такому як від 10 до 100 бар надлишкового тиску.

Молярне відношення монооксид вуглецю:карбонілювальний реагент переважно перебуває у діапазоні від 1:1 до 99:1, такому як від 1:1 до 60:1.

У способі може використовуватися водень і він може міститися при парціальному тиску, рівному не менше 0,1 бар надлишкового тиску, такому як рівний від 1 до 30 бар надлишкового тиску.

Годинна об'ємна швидкість газу (ГОШГ) переважно перебуває у діапазоні від 500 до 40000 год.<sup>-1</sup>, такому як від 2000 до 10000 год.<sup>-1</sup>.

Перед використанням у способі карбонілювання каталізатор активують, наприклад, шляхом його нагрівання при підвищеній температурі протягом не менше 1 год. у потоці азоту, монооксиду вуглецю або водню.

При необхідності карбонілювальний реагент можна ввести у взаємодію з шаром оксиду алюмінію або корунду, розташованим безпосередньо перед шаром каталізатора.

Спосіб, запропонований у даному винаході, переважно проводять в основному при відсутності галогенідів, таких як йодид. "В основному" означає, що вміст галогеніду, такий як вміст йодиду у газах, що завантажуються, і каталізаторі становить менше 500 част./млн і переважно менше 100 част./млн.

Спосіб можна проводити у вигляді способу у нерухливому шарі, псевдозрідженному шарі або рухливому шарі.

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

Продуктом способу є оцтова кислота й/або метилацетат. Якщо карбонілювальним реагентом є метанол, то продуктом карбонілювання є оцтова кислота, але залежно від ступеня карбонілювання також може утворюватися метилацетат.

Якщо карбонілювальним реагентом є диметиловий ефір, то первинним продуктом способу є метилацетат, але також можуть утворюватися невеликі кількості оцтової кислоти.

Оцтову кислоту, отриману способом, запропонованим у даному винаході, можна видалити у формі пари і потім сконденсувати у рідину. Потім оцтову кислоту можна очистити за звичайними методиками, такими як перегонка.

Якщо продуктом способу є метилацетат, то щонайменшу його частину можна витягти з продуктів реакції карбонілювання та у такому вигляді направити у продаж і/або рециркулювати у реактор карбонілювання й/або щонайменше його частину можна витягти й використовувати як сировину для інших хімічних перетворень і/або щонайменше його частину можна гідролізувати з одержанням оцтової кислоти за відомими методиками, такими як реакційна дистиляція у присутності кислотного каталізатора.

Даний винахід проілюстрований за допомогою наведених нижче прикладів.

Приклад 1

## Готування каталізатора

(i) Каталізатор А:Н-морденіт, оброблений гідроксидом натрію й алюмінатом натрію

0,082 г  $\text{NaAlO}_2$  розчиняли у водному розчині лугу (300 мл водного розчину  $\text{NaOH}$  0,2М).

Розчин нагрівали при 65 °С при енергійному перемішуванні. Після встановлення рівноваги у системі додавали 10 г морденіту (Н-морденіт, що має відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію, яке становить 40, виробництва фірми BASF) і безупинно перемішували протягом 30 хв, потім суспензію при перемішуванні охолоджували в охолоджуваній льодом воді. Потім суміш фільтрували у вакуумі, промивали за допомогою 1 л деіонізованої води й сушили протягом ночі при 110 °С на повітрі. Морденіт 3 рази піддавали обміну з водним розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (10 мл/г цеоліту, 1М) при 80 °С протягом 1 год. Після кожної стадії обміну  $\text{NH}_4$ -морденіт промивали деіонізованою водою. Вологий  $\text{NH}_4$ -морденіт сушили при 110 °С і потім перетворювали в Н-форму морденіту шляхом прожарювання на повітрі при 500 °С протягом 5 год.

(ii) Каталізатор В:Н-морденіт, оброблений гідроксидом натрію

Каталізатор В одержували повторенням одержання каталізатора А з тією відмінністю, що  $\text{NaAlO}_2$  не додавали до водного розчину основи.

(iii) Каталізатор С

Як каталізатор С використовували попередник Н-морденіту, що використовувався вище для одержання каталізаторів А і В.

## Дослідження

Деякі фізико-хімічні характеристики каталізаторів А, В і С наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

	$V_{\text{мезопори}}$ (мл/г)	$S_{\text{зовнішня}}$ ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	Молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію
Каталізатор А (Н-морденіт $\text{NaAlO}_2/\text{NaOH}$ )	0,41	151	25
Каталізатор В (Н-морденіт $\text{NaOH}$ )	0,44	121	28,6
Каталізатор С (Н-морденіт)	0,1	50	40,5

Характеристики цих трьох морденітних каталізаторів визначали за допомогою наступних аналітичних методик. Абсорбцію  $\text{N}_2$  проводили при 77К у приладі Micromeritics Tristar 3000, забезпеченому програмним забезпеченням Tristar 3000 v6.01 для аналізу даних. До проведення аналізу зразки дегазували у вакуумі при 60 °С протягом 30 хв і потім при 120 °С протягом 16 год. Для визначення об'єму мікропор і площі зовнішньої поверхні застосовували методику T-plot з використанням апроксимованого діапазону товщини, що становить 0,35-0,5 нм [В.С. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319]. Об'єм мезопор розраховували шляхом об'єму мікропор з повного об'єму пор (визначеного з використанням отриманого за даними адсорбції одного значення повного об'єму пор;  $p/p_0 > 0,98$ ).

Молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію визначали за допомогою атомної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП-АЕС).

Реакції карбонілювання з використанням каталізаторів А, В і С

Перед використанням 0,75 г кожного каталізатора ущільнювали при тиску, рівному 12 т, у прес-формі діаметром 33 мм з використанням пневматичного преса й подрібнювали й просівали до одержання фракцій з частинками розміром від 250 до 500 мкм. У реакторну пробірку, виготовлену із сплаву Хастеллой, розміщали 0,6 мл каталізатора й 0,2 г попереднього шару гамма-оксиду алюмінію. Ділянку реакторної пробірки, що містить каталізатор, нагрівали за допомогою електричного нагрівального кожуха. Реактор і нагрівальний кожух поміщали у нагрівальну камеру, в якій підтримували температуру попереднього шару. Температуру нагрівальної камери звичайно підтримували рівною 130 °С. До початку реакції карбонілювання реактор нагрівали при атмосферному тиску до 130 °С у потоці азоту. При температурі, рівній 130 °С, у реактор подавали газ, що містить 80 мол. % монооксиду вуглецю й 20 мол. % водню, при швидкості потоку (ГОШГ), рівній 5000 год.<sup>-1</sup>, і у реакторі створювали тиск, рівний 20 бар надлишкового тиску, нагрівали до температури, рівної 300 °С, і витримували при цих умовах протягом 2 год. Потім реакцію карбонілювання ініціювали шляхом подачі рідкого диметилкарбонату зі заданою швидкістю з утворенням завантажної суміші газів, що містить 76 мол. % монооксиду вуглецю, 19 мол. % водню й 5 мол. % диметилового ефіру. Реакції давали протікати протягом 100 год. при умовах: 300 °С, 20 бар, і годинної об'ємної швидкості газу



(ГОШГ), рівної 5000 год.<sup>-1</sup>. Відбирали постійний потік відхідних газів реакції, тиск знижували до атмосферного при температурі, рівній 130 °С, і реакційну суміш пропускали через газовий хроматограф для визначення вмісту ацетилованих продуктів (оцтова кислота й метилацетат). Результати для реакцій карбонілювання представлені у таблицях 2 і 3.

5

Таблиця 2

Вихід за один прохід в одиницю часу залежно від тривалості робочого циклу (ТРЦ)

Каталізатор	ВПЧ для ацетилованих продуктів (г/л/год.)		
	ТРЦ = 10 год.	ТРЦ = 20 год.	ТРЦ = 40 год.
Каталізатор А	252	236	228
Каталізатор В	165	140	138
Каталізатор С	63	47	39

Дані, наведені у таблиці 2, ясно показують, що каталізатор А (оброблений водним розчином основи, що містить алюмінат-іони) є більш ефективним, ніж каталізатор В (оброблений тільки основою) і каталізатор С (неопрацьований Н-морденіт) для перетворення диметилового ефіру у продукти карбонілювання, метилацетат і оцтову кислоту.

10

Таблиця 3

Частота обороту залежно від тривалості робочого циклу

Каталізатор	ЧОБ* (моль/моль/год.)		
	ТРЦ = 10 год.	ТРЦ = 20 год.	ТРЦ = 40 год.
Каталізатор А	9,0	8,4	8,1
Каталізатор В	6,0	5,1	5,0
Каталізатор С	3,3	2,4	2,0

\*ЧОБ: кількість молей ацетилованих продуктів, що утворилися на 1 моль Al у годину.

Дані, наведені у таблиці 3, ясно показують, що активні центри каталізатора А є більш ефективними, ніж активні центри каталізатора В або каталізатора С.

15

#### Приклад 2

#### Готування каталізатора

Каталізатор D: Н-морденіт, оброблений гідроксидом натрію й алюмінатом натрію й об'єднаний зі сполучним.

20

Каталізатор D одержували шляхом об'єднання обробленого морденіту в амонієвій формі зі сполучним. Оброблений морденіт в амонієвій формі одержували шляхом повторення методики одержання каталізатора А з тією відмінністю, що (i) підданий обміну з амонієм морденіт не прожарювали після сушіння й (ii) кількості, що використовувалися, становили 0,41 г NaAlO<sub>2</sub>, розчиненого в 1,5 л водного розчину NaOH (0,2М), 50 г морденіту (Н-морденіт, що має відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію, яке становить 40, виробництва фірми BASF) і промивання відфільтрованого морденіту проводили з використанням 5 л деіонізованої води з наступним сушінням при 110 °С.

25

30 г Обробленого морденіту і 15 г оксиду алюмінію, що є сполучним (виробництва фірми Sasol, Pural SCF) поєднували шляхом обережного розмелу у посудині для сушіння порошку фірми Büchi до одержання сипучого порошку. Потім порошок перемішували у роторному випарнику при швидкості, рівній 100 об/хв, протягом 1 год. при температурі навколишнього середовища й нормальному тиску й потім прожарювали протягом 3 год. при 500 °С в атмосфері статичного повітря.

30

Каталізатор E: Н-морденіт, об'єднаний зі сполучним

30 г Н-морденіту (відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію становить 40 виробництва фірми BASF) і 15 г сполучного (виробництва фірми Sasol, Pural SCF) поєднували шляхом повторення методики, використаної вище для одержання каталізатора D.

35

Реакції карбонілювання з використанням каталізаторів D і E

Реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю проводили з використанням каталізатора D і каталізатора E.

Перед завантаженням у реактор кожний каталізатор ущільнювали при тиску, рівному 10 т, у прес-формі діаметром 13 мм з використанням пневматичного преса й подрібнювали й просівали до одержання фракцій з частинками розміром від 125 до 160 мкм.

Реакції карбонілювання проводили у проточній реакторній установці високого тиску, що складається з 16 однакових реакторів типу, описаного у WO 2005063372. Кожний реактор мав внутрішній діаметр, рівний 9,2 мм, і у центрі кожного реактора розташовувалася трубка діаметром 3,2 мм, у яку поміщали термопару.

У кожний реактор розміщували шар корунду ситової фракції 125-160 мкм товщиною 10 см. Зверху на шар корунду поміщали 1,948 г (приблизно 3 мл) каталізатора у перерахунку на масу у сухому стані (визначали за втратою при прожарюванні каталізатора, вимірюваною шляхом нагрівання каталізатора від кімнатної температури до 600 °C з постійною швидкістю, рівною 30 °C/хв), розведеного за допомогою 3 мл корунду. Розведений каталізатор накривали шаром корунду товщиною 11 см з частинками розміром 125-160 мкм. Зверху на шар корунду розміщували 1 г гамма-оксиду алюмінію (виробництва фірми BASF SAS 250) товщиною 2 см з розміром пелет 125-160 мкм.

Тиск у реакторах підвищували до 70 бар шляхом подачі газу з молярним відношенням монооксид вуглецю:водень, що становить 4:1, при швидкості потоку, рівній 12 л/год., у кожному реакторі. Потім температуру реакторів лінійно підвищували до 1 °C/хв до температури витримання, рівної 220 °C, яку підтримували протягом часу перебування, рівного 3 год. Потім температуру лінійно підвищували до 300 °C зі швидкістю, рівною 1 °C/хв, і повторно витримували протягом часу перебування, рівного 3 год. Потім подаваний газ заміняли на суміш монооксиду вуглецю, водню, диметилового ефіру, аргону й метилацетату у молярному відношенні, що становить 70,8:17,7:6:5:0,5 відповідно при повній швидкості потоку, рівній 12 л/год., у кожному реакторі, при швидкості подачі пароподібного диметилового ефіру, рівній 0,72 л/год., у кожному реакторі й швидкості подачі пароподібного метилацетату, рівній 0,06 л/год., у кожному реакторі. Азот вводили зі змінною швидкістю, рівною 0-150 мл/хв, для вирівнювання перепадів тиску у вихідних каналах 16 реакторів. Вихідний потік з кожного реактора періодично пропускали через газовий хроматограф для визначення концентрації реагентів і продуктів карбонілювання. Реакції давали протікати протягом 263 год. при умовах: 300 °C, 70 бар і годинної об'ємної швидкості газу (ГОШГ), рівної 4000/год.

За даними проведеного за допомогою газової хроматографії аналізу вихід за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) ацетилованих продуктів розраховували у вигляді молярної еквівалентної маси оцтової кислоти, відповідної суми кількостей метилацетату й оцтової кислоти, що утворилися, у грамах оцтової кислоти за 1 год. на 1 л каталізатора. Ацетилованим продуктом в основному був метилацетат. Результати наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

Вихід за один прохід в одиницю часу залежно від тривалості робочого циклу (ТРЦ)

Каталізатор	ВПЧ для ацетилованих продуктів (г/л/год.)		
	ТРЦ = 50 год.	ТРЦ = 100 год.	ТРЦ = 140 год.
Каталізатор D	323	317	317
Каталізатор E	195	153	133

ТРЦ = тривалість робочого циклу.

Дані, наведені у таблиці 4, ясно показують, що каталізатор D (оброблений морденіт поєднували зі сполучним) є більш ефективним, ніж вихідний каталізатор, каталізатор E (неопрацьований морденіт, об'єднаний зі сполучним).

Приклад 3

Готування каталізатора

Каталізатор F: Н-морденіт, оброблений гідроксидом натрію й нітратом галію й об'єднаний зі сполучним

10 г Н-форми морденіту (відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію становить 230 виробництва фірми Tosoh) обробляли водним розчином NaOH (0,2М, 300 мл) протягом 1 год. при 35 °C. Потім додавали водний розчин нітрату галію (1 ммоль Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> розчиняли у 50 мл води) і суміш перемішували при 35 °C протягом 1 год. Розчин фільтрували у вакуумі, промивали за допомогою 1 л деіонізованої води й сушили протягом ночі при 110 °C на повітрі. Висушений

морденіт 3 рази піддавали обміну з водним розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (10 мл/г цеоліту, 1М) при 80 °С протягом 1 год. Після кожної стадії обміну  $\text{NH}_4$ -морденіт промивали деіонізованою водою. Вологий  $\text{NH}_4$ -морденіт сушили при 110 °С і потім перетворювали в Н-форму морденіту шляхом прожарювання на повітрі при 500 °С протягом 5 год.

4 г прожареного морденіту й 4 г оксиду алюмінію, що є сполучним (виробництва фірми Sasol, Pural SCF) обережно розмелювали у посудині для сушіння порошку фірми Büchi до одержання сипучого порошку. Потім порошок перемішували у роторному випарнику при швидкості, рівній 100 об/хв, протягом 1 год. при температурі навколишнього середовища й нормальному тиску й потім прожарювали протягом 3 год. при 500 °С в атмосфері статичного повітря.

Каталізатор G:Н-морденіт, оброблений гідроксидом натрію й алюмінатом натрію й об'єднаний із сполучним

Каталізатор G одержували шляхом повторення методики одержання каталізатора F з тією відмінністю, що нітрат галію заміняли на алюмінат натрію (1 ммоль  $\text{NaAlO}_2$  розчиняли у 50 мл води).

Каталізатор Н:Н-морденіт, об'єднаний з оксидом алюмінію, що є сполучним

10 г Н-форми морденіту (виробництва фірми Tosoh; відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію становить 230:1) і 10 г оксиду алюмінію, що є сполучним (виробництва фірми Sasol, Pural SCF) поєднували за методикою, описаною для одержання каталізатора F.

Реакції карбонілювання з використанням каталізаторів F, G і Н

Реакції карбонілювання проводили у проточній реакторній установці високого тиску, що складається з 16 однакових ізотермічних паралельних протиструминних трубчастих реакторів типу, описаного, наприклад, у WO2006107187. Реактори поєднували у 4 блоки по 4 реактори, кожний блок мав незалежний регулятор температури. Кожний реактор містив шар спеченого металу з порами розміром 20 мкм, на який поміщали 0,072 г каталізатора, спресованого й просіяного з відбором частинок розміром 100-160 мкм (приблизно 100 мкл), що забезпечувало годинну об'ємну швидкість газу (ГОШГ), рівну 4000 год.<sup>-1</sup>. Зверху на шар каталізатора розміщували карборунд. Кожний каталізатор нагрівали при атмосферному тиску до 300 °С з постійною швидкістю, рівною 5 °С/хв. в атмосфері азоту при швидкості потоку, рівній 3,1 мл/хв, у кожному реакторі й витримували при 300 °С протягом 1 год. Потім азот заміняли на газоподібне завантаження, що містить 77,6 мол. % монооксиду вуглецю, 19,3 мол. % водню й 3,1 мол. % He при швидкості потоку, рівній 6,1 мл/хв, у кожному реакторі. Потім тиск підвищували до 60 бар надлишкового тиску й протягом 2 год. давали встановитись рівновазі. Газоподібне завантаження, що містить 69,7 мол. % монооксиду вуглецю, 17,5 мол. % водню, 2,8 мол. % He і 10 мол. % диметилового ефіру, вводили у кожен реактор при швидкості потоку, рівній 6,7 мл/хв, у кожному реакторі. Реакції давали протікати протягом 120 год. Вихідний потік з кожного реактора періодично пропускали через газовий хроматограф для визначення концентрації реагентів і продуктів карбонілювання.

За даними проведеного за допомогою газової хроматографії аналізу вихід за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) ацетилованих продуктів розраховували у вигляді молярної еквівалентної маси оцтової кислоти, відповідної суми кількостей метилацетату й оцтової кислоти, що утворилися, у грамах оцтової кислоти за 1 год. на 1 л каталізатора. Ацетилованим продуктом в основному був метилацетат. Результати наведені у таблиці 5.

Таблиця 5

Каталізатор	ВПЧ для ацетилованих продуктів (г/л/год.)		
	ТРЦ = 20 год.	ТРЦ = 60 год.	ТРЦ = 110 год.
Каталізатор F	227	233	215
Каталізатор G	96	84	75
Каталізатор Н	41	27	22

ТРЦ = тривалість робочого циклу.

Дані, наведені у таблиці 5, ясно показують, що каталізатор F (морденіт, оброблений водним розчином основи, що містить галат-іони) і каталізатор G (морденіт, оброблений водним розчином основи, що містить алюмінат-іони) має значно поліпшену каталітичну активність при карбонілюванні у порівнянні з каталізатором Н (неопрацьований морденіт).

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання щонайменше одного продукту карбонілювання, вибраного з групи, що включає оцтову кислоту і метилацетат, який включає карбонілювання щонайменше одного карбонілювального реагенту, вибраного з групи, що включає метанол і його реакційноздатні похідні, монооксидом вуглецю у присутності каталізатора, де зазначеним каталізатором є морденіт, який оброблений водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат-іони й галат-іони, і має молярне відношення діоксиду кремнію: $X_2O_3$ , де X означає Al і/або Ga, що становить не менше 12:1.
2. Спосіб за п. 1, у якому морденіт має молярне відношення діоксиду кремнію: $X_2O_3$ , що перебуває у діапазоні від 12 до 250:1.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому водний розчин основи має значення pH, що перебуває у діапазоні від 11 до 14.
4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, у якому водним розчином основи є водний розчин гідроксиду натрію або гідроксиду амонію.
5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, у якому морденіт оброблений за одностадійною методикою або за багатостадійною методикою.
6. Спосіб за п. 5, у якому одностадійна методика включає обробку морденіту одним водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат- і галат-іони, отримані генерацією алюмінат- і/або галат-іонів in situ у водному розчині основи.
7. Спосіб за п. 5, у якому багатостадійна методика включає послідовну обробку морденіту окремими водними розчинами (а) основи й (б) алюмінат- і/або галат-іонів або їх джерела.
8. Спосіб за будь-яким із пп. 1-7, у якому морденіт оброблений водним розчином основи, що містить галат-іони.
9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, у якому каталізатором є Н-морденіт.
10. Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, у якому каталізатор поєднують зі сполучним, яким є тугоплавкий неорганічний оксид, вибраний з групи, що включає щонайменше один з наступних:діоксид кремнію, оксид алюмінію, алюмосилікат, силікат магнію й алюмосилікат магнію.
11. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому карбонілювальним реагентом є реакційноздатна похідна, якою є диметиловий ефір.
12. Спосіб за п. 11, у якому у завантаженні карбонілювального реагенту міститься вода у кількості, рівній менше 2,5 мас. % у перерахунку на кількість диметилового ефіру у завантаженні.
13. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який проводять у присутності водню.
14. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому продуктом карбонілювання є метилацетат і щонайменше частину метилацетату гідролізують з одержанням оцтової кислоти.
15. Застосування каталізатора, яким є морденіт, що має молярне відношення діоксиду кремнію: $X_2O_3$ , яке становить не менше 12:1, причому морденіт оброблений водним розчином основи, що містить щонайменше одне з наступних:алюмінат- і галат-іони, зі забезпеченням поліпшеної каталітичної активності, у способі одержання щонайменше одного продукту карбонілювання, вибраного з групи, що включає оцтову кислоту й метилацетат, який включає карбонілювання щонайменше одного карбонілювального реагенту, вибраного з групи, що включає метанол і його реакційноздатні похідні, монооксидом вуглецю.

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

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