

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201990993** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2019.12.30**

(51) Int. Cl. **C01B 39/26** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2016.12.09**

---

(54) **СПОСОБ СИНТЕЗА МОРДЕНИТОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПРОДУКТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ**

---

(86) **PCT/CN2016/109273**

(87) **WO 2018/103089 2018.06.14**

(71) Заявитель:

**ДАЛЯНЬ ИНСТИТУТ ОФ  
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ  
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕС (CN)**

(72) Изобретатель:

**Ван Линьин, Тянь Пэн, Лю  
Чжунминь, Ян Хуни, Чжао Сюэбинь,  
Гао Бэйбэй, Цяо Юйюань (CN)**

(74) Представитель:

**Нилова М.И. (RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к способу синтеза морденитовых молекулярных сит с регулируемым расположением и распределением бренстедовских кислотных центров, а также к продукту способа и применению продукта способа. Более конкретно, предложен способ синтеза морденитовых молекулярных сит с бренстедовскими кислотными центрами, расположенными преимущественно в "боковом кармане" из 8-членных колец и соединяющимися со сквозным каналом, состоящим из 12-членных колец, в присутствии или в отсутствие неорганического основания. Способ включает введение в синтетический гель дополнительного реагента и необязательного фторсодержащего реагента, имеющих различные структуры и плотности заряда, причем у полученных морденитовых молекулярных сит бренстедовские кислотные центры преимущественно располагаются в "боковом кармане" из 8-членных колец и соединяются со сквозным каналом пор, состоящим из 12-членных колец. Катализатор, полученный по настоящему способу, обладает превосходными характеристиками адсорбции и катализа. Способ синтеза, предложенный в настоящем изобретении, является простым и имеет широкие перспективы промышленного применения, в частности, как катализатор реакции карбонилирования диметилового эфира.

**A1**

**201990993**

**201990993**

**A1**

# СПОСОБ СИНТЕЗА МОРДЕНИТОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ, ПРОДУКТ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области неорганических пористых материалов, адсорбирующих и каталитических материалов, в частности к способу синтеза морденитовых МОР молекулярных сит, их получению и применению.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Благодаря специфической канальной структуре и однородному распределению пор по размерам, пористые материалы широко применяют в различных областях техники, в частности, как адсорбенты, носители для разделения смесей, ионообменные материалы, катализаторы, и т.д. Морденит является одним из первых известных цеолитов, которые бывают двух типов: природные и синтетические. Природный морденит был открыт и назван Хоу в 1864 г.

На ФИГ. 1 представлено схематическое изображение канальной структуры морденитовых молекулярных сит. Как следует из ФИГ. 1, в структуре морденитовых молекулярных сит присутствуют два параллельных канала, состоящие из 8- и 12-членных колец, ориентированные в направлении [001]. Размеры каналов составляют  $2,6 \text{ \AA} \times 5,7 \text{ \AA}$  и  $6,5 \text{ \AA} \times 7,0 \text{ \AA}$ , соответственно. Считается общепринятым, что молекулы реагирующих соединений не могут диффундировать через состоящие из 8-членных колец каналы, поскольку диаметры этих каналов в направлении [001] слишком малы. Кроме того, в структуре морденита присутствует канал, ориентированный в направлении [010] и состоящий из 8-членных колец. Размеры этого канала составляют  $3,4 \text{ \AA} \times 4,8 \text{ \AA}$ , он сообщается с главным каналом, состоящим из 12-членных колец, и называется по этой причине «боковым карманом».

Морденит обладает высокой термостабильностью и устойчивостью к действию кислот и водных паров. Он широко используется для разделения смесей газов и жидкостей, а также в качестве катализатора в нефтехимии и в тонком органическом синтезе. То, на каком именно участке структуры морденита протекает катализируемая им реакция, зависит от размеров молекул реагентов, а также промежуточных и финальных продуктов реакции. Считается, что реакции, в которые вовлечены сравнительно крупные молекулы, протекают только в главном канале, состоящим из 12-членных колец. В то же время считается, что некоторые специфические реакции, в частности, парофазное карбонилирование диметилового эфира монооксидом углерода, протекают только в «боковом кармане», состоящем из 8-членных колец. Было обнаружено, что активность морденитовых молекулярных сит в

реакции карбонилирования диметилового эфира пропорциональна количеству бренstedовских кислотных центров в «боковом кармане» и не зависит от количества кислотосодержащих участков в канале, состоящем из 12-членных колец (E. Iglesia, et al. Acc. Chem. Res. 2008, 14(4), 559-567). Расположение и распределение бренstedовских кислотных центров тесно связано со способом синтеза молекулярных сит (J. Ddeek, et al. Catal, Catal. Reviews: Science and Engineering, 2012, 54 (2), 135-223). На данный момент известны лишь весьма немногочисленные работы, касающиеся направленного получения молекулярных сит с регулируемым расположением и распределением бренstedовских кислотных центров посредством подбора условий их синтеза.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является обеспечение способа синтеза морденитовых молекулярных сит, в котором расположение и распределение бренstedовских кислотных центров можно регулировать напрямую.

Одним из аспектов настоящего изобретения является способ синтеза морденитовых молекулярных сит с бренstedовскими кислотными центрами преимущественно в «боковом кармане» из 8-членных колец в присутствии неорганического основания, включающий:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , неорганического основания ( $M_2O$ ), дополнительного реагента (N) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим составом в молярном соотношении:

$Al_2O_3 : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

$M_2O : SiO_2$  от 0,05 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O : SiO_2$  от 5 до 60 к 1;

б) добавление затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а) и равномерное перемешивание с получением исходного геля В, в котором массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к  $SiO_2$ , содержащемуся в исходной смеси А, составляет S :  $SiO_2$  от 0,005 до 0,1 : 1;

в) кристаллизацию исходного геля В, полученного на стадии б) при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении, в течение от 12 до 240 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной

водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта с получением морденитовых молекулярных сит,

причем М в неорганическом основании  $M_2O$  представляет собой щелочной металл; дополнительный реагент N соответствует размеру «бокового кармана» из 8-членного кольца и представляет собой одно или более из группы, состоящей из метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, диэтиламина, триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N,N-диметилэтиламина, N-метилэтилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, N,N,N-триметилэтилендиамин, N-этилэтилендиамин, N,N-диэтилэтилендиамин, N,N,N-триэтилэтилендиамин, N-метил-N,N-диэтилэтилендиамин, N,N-диметил-N-этилэтилендиамин, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин, n-пропиламина, ди-n-пропиламина, изопропиламина, гидроксида тетраметиламмония, бромид тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмониймония, иодида тетраметиламмониймония, метанола, этанола, n-пропанола и изопропанола.

В предпочтительном варианте реализации источник алюминия представляет собой одно или более из группы, состоящей из изопропоксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия, нитрата алюминия и алюмината натрия.

В предпочтительном варианте реализации источник кремния представляет собой одно или более из группы, состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, белой сажи и силиката натрия.

В предпочтительном варианте реализации неорганическое основание представляет собой одно или два из группы, состоящей из гидроксида лития и гидроксида натрия.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение представляет собой способ синтеза морденитовых молекулярных сит с брэнстедовскими кислотными центрами преимущественно в «боковом кармане» из 8-членных колец в отсутствие неорганического основания, где щелочной металл отсутствует в реакционной системе, включающий:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , дополнительного реагента (N), фторсодержащего агента (F) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим составом в молярном соотношении:

$Al_2O_3$  :  $SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

F :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O : SiO_2$  от 1 до 50 к 1;

б) добавление затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а) и равномерное перемешивание с получением исходного геля В, в котором массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к  $SiO_2$  содержащемуся в исходной смеси А составляет  $S : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1;

в) кристаллизацию исходного геля В, полученного на стадии б) при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении, в течение от 12 до 480 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта с получением морденитовых молекулярных сит,

причем М в неорганическом основании  $M_2O$  представляет собой щелочной металл; дополнительный реагент N соответствует размеру «бокового кармана» из 8-членных колец и представляет собой одно или более из группы из метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, диэтиламина, триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N,N-диметилэтиламина, N-метилэтилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, N,N,N-триметилэтилендиамин, N-этилэтилендиамин, N,N-диэтилэтилендиамин, N,N,N-триэтилэтилендиамин, N-метил-N,N-диэтилэтилендиамин, N,N-диметил-N-этилэтилендиамин, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин, n-пропиламина, ди-n-пропиламина, изопропиламина, гидроксида тетраметиламмония, бромида тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмониймония, иодида тетраметиламмониймония, метанола, этанола, n-пропанола и изопропанола.

В предпочтительном варианте реализации источник алюминия представляет собой одно или более из группы, состоящей из изопророксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия, нитрата алюминия.

В предпочтительном варианте реализации источник кремния представляет собой одно или более из группы, состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана и белой сажи.

В предпочтительном варианте реализации кристаллизацию проводят в статических или в динамических условиях.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение представляет собой молекулярные сита, полученные по вышеизложенному в настоящем изобретении способу, причем брэнстедовские

кислотные центры в «боковом кармане» из 8-членных колец, составляют от 50% до 95% от общего содержания бренстедовских кислотных центров в морденитовых молекулярных ситах.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение представляет собой катализатор реакции карбонилирования диметилового эфира, который может быть получен по способу, включающему следующие стадии: кальцинация морденитовых молекулярных сит полученных по вышеизложенному способу в присутствии неорганического основания с последующей ионообменной очисткой от ионов щелочных металлов и кальцинацией на воздухе при температуре от 400 °С до 700 °С; или кальцинация морденитовых молекулярных сит полученных по вышеизложенному способу без применения неорганического основания непосредственно на воздухе при температуре от 400 °С до 700 °С

Следующие полезные эффекты могут быть получены с помощью настоящего изобретения:

1) морденитовые молекулярные сита, полученные с помощью технического решения, описанного в настоящем изобретении, обладают более высокой степенью кристалличности, чем морденитовые молекулярные сита, полученные по ранее описанным способам.

2) в настоящем изобретении применяется специфический дополнительный реагент, размеры которого соответствуют размерам «бокового кармана» из 8-членных колец и сообщаемого с главным каналом из 12-членных колец. Этот реагент способен проникать в «боковой карман» из 8-членных колец и формировать в нем бренстедовские кислотные центры, выступающие в качестве каталитически активных центров молекулярных сит, обеспечивая таким образом получение молекулярных сит, обладающих каталитической активностью, причем расположение и распределение бренстедовских кислотных центров можно регулировать напрямую, причем доля бренстедовских кислотных центров, находящихся в «боковом кармане» из 8-членных колец, может быть гибко задана в широких пределах (от 50% до 95%) от общего содержания бренстедовских кислотных центров в морденитовых молекулярных ситах;

3) преимуществами способа получения морденита, представленного в настоящей заявке, является его простота и масштабируемость вплоть до крупномасштабного промышленного производства;

4) преимуществами катализатора, состоящего из морденита, полученного по способу, представленному в заявке и используемого для катализа реакции карбонилирования диметилового эфира, являются высокая конверсия, высокая селективность и долгий срок службы;

5) морденитовые молекулярные сита синтезируют в настоящем изобретении в системе, не содержащей щелочных металлов, и в отсутствие неорганических оснований с получением

молекулярных сит, не содержащих ионов щелочных металлов, таким образом, процесс получения катализатора из указанного продукта синтеза не требует более стадии ионного обмена, поскольку H-тип катализатора из молекулярных сит может быть непосредственно получен кальцинацией.

## КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг. 1 демонстрирует схематическое изображение структуры каналов в морденитовых молекулярных ситах.

Фиг. 2 представляет собой рентгенодифракционный спектр образца морденита, синтезированного в Примере 1.

Фиг. 3 представляет собой РЭМ-микрофотографию образца морденита, синтезированного в примере 1

Фиг. 4 представляет собой РЭМ-микрофотографию образца морденита, синтезированного в примере 13

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ синтеза морденитовых молекулярных сит с напрямую регулируемым расположением и распределением брэнстедовских кислотных участков, обеспечиваемый настоящим изобретением, включает следующие аспекты:

I. в настоящем изобретении обеспечен способ синтеза морденитовых молекулярных сит с кислотными участками, преимущественно расположенными в «боковом кармане» из 8-членных колец в присутствии неорганического основания, включающий следующие стадии:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , неорганического основания ( $M_2O$ ), дополнительного реагента (N) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим составом в молярном соотношении:

$Al_2O_3 : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

$M_2O : SiO_2$  от 0,05 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O : SiO_2$  от 5 до 60 к 1;

б) добавление определенного количества затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а) и равномерное перемешивание с

получением исходного геля В, причем массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к SiO<sub>2</sub> содержащемуся в геле А, составляет S : SiO<sub>2</sub> от 0,005 до 0,1 к 1;

в) кристаллизацию исходной смеси геля В, полученного на стадии б) при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении, причем время кристаллизации составляет от 12 часов до 240 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта с получением морденитовых молекулярных сит.

В исходной смеси А, получаемой на стадии а), добавляемое количество источника кремния вычисляют по числу молей SiO<sub>2</sub>; добавляемое количество источника алюминия вычисляют по числу молей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; добавляемое количество неорганического основания вычисляют по числу молей собственно неорганического основания; добавляемое количество дополнительного реагента N вычисляют по числу молей собственно дополнительного реагента N; добавляемое количество воды вычисляют по числу молей собственно воды.

Предпочтительно, источник алюминия, добавляемый на стадии а), представляет собой по меньшей мере одно из группы, состоящей из изопропоксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия, нитрата алюминия и алюмината натрия.

Предпочтительно, неорганическое основание, добавляемое на стадии а), представляет собой одно или оба вещества, выбираемых из группы, состоящей из гидроксида лития и гидроксида натрия.

Предпочтительно, источник кремния, добавляемый на стадии а), представляет собой по меньшей мере одно из группы, состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, белой сажи и силиката натрия.

В настоящем изобретении дополнительный реагент N представляет собой алифатический амин или алифатический спирт. Поскольку дополнительный реагент N должен соответствовать размеру «бокового кармана» из 8-членных колец, дополнительный реагент должен быть выбран таким образом, чтобы его он мог проникнуть в «боковой карман» из 8-членных колец. По этой причине, если число заместителей в алифатическом амине составляет 4, каждый заместитель может представлять собой только метильную группу, соответственно, алифатический амин представляет собой любой или комбинацию из гидроксида тетраметиламмония, бромида тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмония, иодида тетраметиламмония и N, N, N, N-тетраметилендиамина; если число



заместителей в амине составляет 3, он может представлять собой только метильную или этильную группу, соответственно, алифатический амин представляет собой любую или комбинацию из триметиламина или триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N,N-диметилэтиламина, N,N,N-триметилэтилендиамин, N,N-диметил-N-этилэтилендиамин, N-метил-N,N-диэтилэтилендиамин, N,N,N-триэтилэтилендиамин; если число заместителей в алифатическом амине или алифатическом спирте составляет 2 или 1, число углеродных атомов в каждом заместителе не может превышать 3, соответственно, алифатический амин или алифатический спирт представляет собой любую или комбинацию из метиламина, диметиламина, этиламина, диэтиламина, N-метилэтилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, N-этилэтилендиамин, N,N-диэтилэтилендиамин, N-метил-N-этилэтилендиамин, n-пропиламина, ди-n-пропиламина, изопропиламина, метанола, этанола, n-пропанола и изопропанола.

Предпочтительно, дополнительный реагент N на стадии а) может представлять собой любую или комбинацию из метиламина (МА), диметиламина (DMA), триметиламина (ТМА), этиламина (ЭА), диэтиламина (ДЭА), триэтиламина (ТЭА), N,N-диметилэтилендиамин, n-пропиламина (n-ПА), ди-n-пропиламина (ДПА), изопропиламина (и-ПА), гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН), бромид тетраметиламмония (ТМАВr), хлорида тетраметиламмония (ТМАСl), иодида тетраметиламмония (ТМАI), метанола (СН<sub>3</sub>ОН), этанола (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН), n-пропанола (n-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН) и изопропанола (изо-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН).

Источник затравочного кристалла, применяемый на стадии б), может состоять из коммерчески доступного или синтезированного в лаборатории, он может представлять собой неподвергнутый кальцинации порошок или Na-форму, H-форму, или NH<sub>4</sub>-форму морденита после кальцинации.

Предпочтительно, соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> составляет от 0,01 до 0,1 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение M<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> составляет от 0,05 до 0,5 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение N : SiO<sub>2</sub> составляет от 0,2 до 0,6 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> составляет от 10 до 50 на стадии а)

Предпочтительно, температура кристаллизации в динамических условиях на стадии в) составляет от 130 °С до 180 °С.

Предпочтительно, время кристаллизации в динамических условиях на стадии в) составляет от 12 часов до 96 часов

Кристаллизацию на стадии в) можно осуществлять в статических или в динамических условиях.

Способы разделения на стадии в) могут представлять собой центрифугирование или фильтрование.

II. в настоящем изобретении дополнительно обеспечен способ синтеза морденитовых молекулярных сит с брэнстедовскими кислотными центрами, преимущественно расположенными в «боковом кармане» из 8-членных колец, в отсутствие неорганического основания, где щелочной металл отсутствует в реакционной системе, включающий следующие стадии:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , дополнительного реагента (N), фторсодержащего агента (F) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим составом в молярном соотношении:

$Al_2O_3 : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

F :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O$  :  $SiO_2$  от 1 до 50 к 1;

б) добавление определенного количества затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а) и равномерное перемешивание с получением исходного геля В, причем массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к  $SiO_2$  содержащемуся в исходной смеси А составляет S :  $SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1;

в) кристаллизацию исходного геля В, полученного на стадии б) при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении, причем время кристаллизации составляет от 12 часов до 480 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта и получением морденитовых молекулярных сит,

На стадии а) добавляемое количество источника кремния вычисляют по числу молей  $SiO_2$ ; добавляемое количество источника алюминия вычисляют по числу молей  $Al_2O_3$ ; добавляемое количество фторсодержащего реагента F вычисляют по числу молей собственно фторсодержащего реагента F; добавляемое количество дополнительного реагента N вычисляют по числу молей собственно дополнительного реагента N; добавляемое количество воды вычисляют по числу молей собственно воды.

Предпочтительно, источник алюминия, добавляемый на стадии а), представляет собой по меньшей мере одно из группы, состоящей из изопропоксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия, нитрата алюминия.

Предпочтительно, источник кремния представляет собой по меньшей мере одно из группы,

состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, белой сажи.

В настоящем изобретении дополнительный реагент N представляет собой алифатический амин или алифатический спирт. Поскольку дополнительный реагент N должен соответствовать размеру «бокового кармана» из 8-членных колец, дополнительный реагент должен быть выбран таким образом, чтобы его молекула могла проникнуть в «боковой карман» из 8-членных колец. По этой причине, если число заместителей в алифатическом амине составляет 4, каждый заместитель может представлять собой только метильную группу, соответственно, алифатический амин представляет собой любой или комбинацию из гидроксида тетраметиламмония, бромида тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмония, иодида тетраметиламмония и N,N,N,N-тетраметилэтилендиамина; если число заместителей в амине составляет 3, каждый заместитель может представлять собой только метильную или этильную группу, соответственно, алифатический амин представляет собой любой или комбинацию из триметиламина или триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N, N-диметилэтиламина, N, N, N-триметилэтилендиамина, N, N-диметил-N-этилэтилендиамина, N-метил-N,N-диэтилэтилендиамина, N,N,N-триэтилэтилендиамина; если число заместителей в алифатическом амине или алифатическом спирте составляет 2 или 1, число углеродных атомов в каждом заместителе не может превышать 3, соответственно, алифатический амин или алифатический спирт представляет собой любой или комбинацию из метиламина, диметиламина, этиламина, диэтиламина, N-метилэтилендиамина, N,N-диметилэтилендиамина, N-этилэтилендиамина, N,N-диэтилэтилендиамина, N-метил-N-этилэтилендиамина, n-пропиламина, ди-n-пропиламина, изопропиламина, метанола, этанола, n-пропанола и изопропанола.

Предпочтительно, дополнительный реагент N на стадии а) представляет собой любой или комбинацию из метиламина (МА), диметиламина (ДМА), триметиламина (ТМА), этиламина (ЭА), диэтиламина (ДЭА), триэтиламина (ТЭА), N,N-диметилэтилендиамина, n-пропиламина (n-ПА), ди-n-пропиламина (ДПА), изопропиламина (и-ПА), гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН), бромида тетраметиламмония (ТМАВr), хлорида тетраметиламмония (ТМАСl), иодида тетраметиламмония (ТМАI), метанола (СН<sub>3</sub>ОН), этанола (С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН), n-пропанола (n-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН) и изопропанола (изо-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН); фторсодержащий реагент F на стадии а) представляет собой по меньшей мере одно из фтороводородной кислоты или фторида амина.

Источник затравочного кристалла, применяемый на стадии б), может состоять из коммерчески

доступного или синтезированного в лаборатории, он может представлять собой не подвергнутый кальцинации порошок или Н-форму, или NH<sub>4</sub>-форму морденита после кальцинации.

Предпочтительно, соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> составляет от 0,01 до 0,1 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение M<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> составляет от 0,05 до 0,5 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение N : SiO<sub>2</sub> составляет от 0,2 до 0,8 на стадии а)

Предпочтительно, соотношение H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> составляет от 3 до 30 на стадии а)

Предпочтительно, температура кристаллизации в динамических условиях на стадии в) составляет от 130 °С до 180 °С.

Предпочтительно, время кристаллизации в динамических условиях на стадии в) составляет от 12 часов до 240 часов.

Кристаллизацию на стадии в) можно осуществлять в статических или в динамических условиях.

Способ разделения на стадии в) может представлять собой центрифугирование или фильтрование.

Согласно другому аспекту, настоящее изобретение представляет собой катализатор реакции карбонилирования диметилового эфира, преимуществами которого являются высокая конверсия диметилового эфира, высокая селективность по метилацетату и продолжительный срок службы. Катализатор получают кальцинацией морденита с расположенными преимущественно в «боковом кармане» из 8-членных колец брэнстедовскими кислотными центрами, полученного по любому из вышеизложенных способов (причем морденит, содержащий ион щелочного металла, необходимо очистить способом ионного обмена с заменой, например, на ион аммония) при температуре от 400 °С до 700 °С на воздухе.

Настоящее изобретение подробно описано посредством приведенных ниже примеров, однако, не ограничивается ими.

Следующие аналитические способы были использованы в примерах, иллюстрирующих настоящее изобретение:

Порошковый рентгеновский дифракционный анализ был выполнен на дифрактометре X'Pert PRO X-ray (PANalytical, Нидерланды), медное излучение K $\alpha$  (длина волны излучения 0,15418 нм), напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА.

Исследование микроструктуры образцов морденита способом растровой электронной микроскопии (РЭМ) было выполнено на растровом электронном микроскопе Hitachi SU 8020 при ускоряющем напряжении 2 кВ

Полученные морденитовые молекулярные сита в протонированной форме исследовали на ЯМР спектрометре Varian Infinity plus-400 способом  $^1\text{H}$  MAS ЯМР с использованием пробы размером 4 мм. Эксперимент «спин-эхо» проводился при скорости вращения 12 кГц, число сканов составляло 32, длительность импульса для угла  $\pi/4$  составляла 4,4 мс, задержка между регистрацией спектров образцов составляла 10 с. В качестве сигнала стандарта использовался химический сдвиг амантадина равный 1,74 м.д. Перед исследованием образца, воду и примеси, адсорбированные на молекулярных ситах, удаляли под вакуумом при температуре 400 °С и давлении  $10^{-3}$  Па в течение более 20 часов. Для  $^1\text{H}$  MAS ЯМР эксперимента, образец помещали в ядерно-магнитный ротор в перчаточном боксе под атмосферой азота.

Проточный анализ газовых смесей выполняли на газовом хроматографе Agilent 6890 GC с капиллярной колонкой Agilent HP-5.

### Пример 1

Синтез морденитовых молекулярных сит добавлением дополнительного реагента триметиламина в присутствии неорганического основания NaOH

Сначала, 0,67 г метаалюмината натрия растворяли в деионизированной воде и к нему добавляли 1,88 г гидроксида натрия. После получения прозрачного раствора добавляли 37,65 г золя кремнезема (с содержанием  $\text{SiO}_2$  28,5%) и 4,54 г триметиламина, перемешивание продолжали при комнатной температуре до образования алюмосиликатного геля, затем 0,1 г затравочных морденитовых кристаллов добавляли в полученный алюмосиликатный гель с получением сырой смеси, и, наконец, сырую смесь помещали в реактор из нержавеющей стали с политетрафторэтиленовым вкладышем, кристаллизацию в динамических условиях проводили в течение 48 часов при 170 °С, материалы сырой смеси обладали следующим молярным соотношением:  $0,025\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : 0,08\text{Na}_2\text{O} : 0,28\text{TMA} : 20\text{H}_2\text{O}$ , продукт отделяли вакуумным фильтрованием и сушили до образования морденитовых молекулярных сит.

На Фиг. 2 приведена рентгенограмма образца. Как видно из Фиг. 2, полученное молекулярное сито обладает структурой, характерной для морденитовых молекулярных сит, и имеет высокую чистоту и степень кристалличности, характерная рентгенограмма образца 1# приведена на Фиг. 2, данные дифракционных пиков рентгенограммы указаны в Таблице 1.

Таблица 1 Дифракционные пики, наблюдаемые на рентгенограмме образца 1#

Номер пика	20 [°]	I/Lo×100
1	6,5153	34,09
2	8,6343	15,84
3	9,7673	81,44
4	13,484	47,32
5	13,882	25,84
6	14,6369	10,17
7	15,2996	24,66
8	17,5842	1,92
9	19,6458	45,45
10	21,0838	2,72
11	21,4997	4,2
12	22,29	89,48
13	23,2093	13,92
14	23,6732	13,76
15	24,5671	3,68
16	25,6795	100
17	26,3246	71,19
18	27,1554	9,72
19	27,6522	48,61
20	27,904	50,61
21	28,3143	7,78
22	28,721	5,05
23	30,4405	7,65
24	30,9577	26,17
25	33,2431	2,86
26	34,0683	2,03
27	35,1127	6,04
28	35,677	15,01

29	36,5319	5,3
30	36,973	3,7
31	39,311	1,26
32	40,5253	3,1
33	41,6509	0,88
34	42,7121	0,72
35	44,342	7,52
36	44,9558	4,35
37	45,5057	2,46
38	46,5543	8,44
39	47,4486	3,6
40	48,5007	8,35
41	50,4051	4,78
42	50,9485	4,56
43	53,2869	2,04
44	54,1035	2,51

На Фиг. 3 приведено РЭМ изображение образца, полученного в Примере 1. Как видно из Фиг. 3, образец состоит из листов с приблизительными размерами 500-700 нм × 300-400 нм × 50-70 нм.

Морденитовые молекулярные сита, полученные в Примере 1, кальцинировали в атмосфере воздуха при температуре 600 °С для удаления органических веществ, затем дважды в течение 2 часов подвергали ионному обмену для замены ионами аммония ( $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_4$ , 1 моль/л) при температуре 80 °С, затем кальцинировали при 550 °С в течение 6 часов для получения морденитовых молекулярных сит в протонированной форме.

Полученные морденитовые молекулярные сита в протонированной форме исследовали на ЯМР спектрометре Varian Infinity plus-400 способом  $^1\text{H}$  MAS ЯМР с использованием пробы размером 4 мм. Эксперимент «спин-эхо» проводился при скорости вращения 12 кГц. В качестве сигнала стандарта использовался химический сдвиг амантадина равный 1,74 м.д. Перед исследованием образца, воду и примеси, адсорбированные на молекулярных ситах, удаляли под вакуумом при температуре 400 °С и

давлении  $10^{-3}$  Па в течение более 20 часов. Для  $^1\text{H MAS ЯМР}$  эксперимента, образец помещали в ядерно-магнитный ротор в перчаточном боксе под атмосферой азота. Гексафторэтилен-пропанол ( $\text{CF}_3\text{CHONCF}_3$ ) использовали в качестве ориентира для количественного определения. Количество кислоты при 3,8 м.д. представляет собой суммарное количество бренстедовских кислотных центров, затем после измерения образец подвергали адсорбции пиридина (способ адсорбции можно найти в [ME Davis et al. J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 1096-1102]), после чего проводили  $^1\text{H MAS ЯМР}$  тест. После чего, сигнал бренстедовских кислотных центров основного канала из 12-членных колец сдвинулся к значению 15 м.д., а сигнал на 3,8 м.д. относился к бренстедовским кислотным центрам, расположенным в «боковом кармане» из 8-членных колец. Было продемонстрировано, что бренстедовские кислотные центры, расположенные в «боковом кармане» из 8-членных колец составляли 87% общего числа бренстедовских кислотных центров.

### Примеры 2-12 Получение образцов с 2# по 12#

Конкретные соотношения реагентов и условия кристаллизация указаны в Таблице 2, конкретный процесс добавления реагентов аналогичен описанному в Примере 1.

Полученные образцы были проанализированы с помощью дифракции рентгеновских лучей, полученные результаты близки к приведенным на Фиг. 2. Положение и форма дифракционных пиков одинаковы, флуктуации относительной интенсивности не превышают  $\pm 5\%$  в соответствии с изменением условий синтеза, что указывает на то, что синтезированные продукты представляют собой морденитовые молекулярные сита в виде чистой фазы. У образцов, полученных после кальцинации и ионного обмена, изучали расположение бренстедовских кислотных центров в соответствии с экспериментом, описанным в Примере 1.

Таблица 2 Реагенты для синтеза молекулярных сит и условия кристаллизации

Номер образ	Мольные соотношения реагентов (к SiO <sub>2</sub> ) источник алюминия*, источник кремния**, неорганического основания** и дополнительный реагент (N) в сырой смеси	Способ кристаллизации	Температура кристаллизации /°C	Время кристаллизации	Доля бренстедовских кислотных центров
1#	0,25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>а</sup> : 0,08N H <sub>2</sub> O: 0,28TMA	динамический	170	48	87
2#	0,05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>ж</sup> : 0,10N H <sub>2</sub> O: 0,36TMAOH	динамический	120	240	76
3#	0,1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>а</sup> : 0,15N	динамический	140	144	63



	H <sub>2</sub> O: 0,15ТЭА				
4#	03Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>ε</sup> : 0,18N <sup>а</sup> H <sub>2</sub> O: 0,30 N,N- метилэтилендиамина	динамический	160	48	50
5#	05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,15N <sup>а</sup> H <sub>2</sub> O: 0,45МА	статический	180	108	74
6#	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>в</sup> : 0,20N <sup>а</sup> H <sub>2</sub> O: 0,50ЭАА	динамический	200	12	55
7#	025Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,38L <sup>г</sup> H <sub>2</sub> O: 0,11 ДЭА	динамический	170	72	71
8#	01Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,20L <sup>г</sup> H <sub>2</sub> O: 0,24 ДМА	динамический	180	72	60
9#	020Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>г</sup> : 0,10L <sup>г</sup> 10Li <sub>2</sub> O: 25H <sub>2</sub> O: 0,15ДПА	динамический	170	24	79
10#	030Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>д</sup> : 0,40L <sup>г</sup> H <sub>2</sub> O: 0,20 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН	динамический	150	100	54
11#	05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>ε</sup> : 0,10L <sup>г</sup> H <sub>2</sub> O: 0,60 и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ОН	динамический	165	96	94
12#	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,29Li <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O: 0,27ТМАСI	статический	170	36	63

Примечание\*: источник кремния: <sup>а</sup>золь кремнезема; <sup>б</sup>белая сажа; <sup>в</sup>тетраэтоксисилан; <sup>г</sup>тетрамил ортосиликат; <sup>д</sup>силикагель; <sup>ε</sup> силикат натрия; <sup>ж</sup> порошок крупнопористого кремния; <sup>з</sup> порошок тонкопористого кремния.

Источник алюминия: <sup>г</sup>алюминат натрия; <sup>л</sup>хлорид алюминия; <sup>ш</sup>гидроксид алюминия; <sup>и</sup> сульфат алюминия; <sup>о</sup>оксид алюминия; <sup>п</sup>изопропоксид алюминия; <sup>п</sup>нитрат алюминия.

Примечание \*\*: соотношение Na<sub>2</sub>O и Li<sub>2</sub>O рассчитано по содержанию оксидов Na<sub>2</sub>O и Li<sub>2</sub>O в добавляемых алюминиевом, кремниевом и основном компонентах.

### Пример 13

#### Синтез морденитовых молекулярных сит с добавлением гидроксида тетраметиламмония в качестве дополнительного реагента в отсутствие неорганического основания

Сначала, нитрат алюминия растворяли в деионизированной воде, после чего добавляли гидроксид тетраметиламмония. После образования прозрачного раствора добавляли силикагель и фтористоводородную кислоту и перемешивали при комнатной температуре до образования однородного алюмосиликатного геля. Затем, затравочные кристаллы морденита добавляли в образовавшийся алюмосиликатный гель (масса затравочных кристаллов составляла 1% от массы SiO<sub>2</sub>, использованного при приготовлении геля) с образованием сырой смеси материала. Образовавшуюся сырую смесь материала переносили в реактор из нержавеющей стали с политетрафторэтиленовым вкладышем, после чего продукт кристаллизовали в динамических условиях в течение 96 часов при 180 °С. Молярное соотношение реагентов в реакционной смеси составляло SiO<sub>2</sub>: 0,01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,35ТМАОН: 0,30HF: 40H<sub>2</sub>O. Продукт был отфильтрован с отсасыванием и высушен с получением морденита.

Полученные образцы были проанализированы с помощью дифракции рентгеновских лучей, полученные результаты близки к приведенным на Фиг. 2. Положение и форма дифракционных пиков одинаковы, флуктуации относительной интенсивности не превышают  $\pm 5\%$  в соответствии с изменением условий синтеза, что указывает на то, что синтезированные продукты представляют собой морденитовые молекулярные сита в виде чистой фазы.

На Фиг. 4 приведено изображение микрофотографии образца, полученного в примере 13, полученного с помощью растрового электронного микроскопа. Как видно из Фиг. 4, образец имеет макропористую структуру, построенную из кубоидных элементов с размерами примерно  $300 \text{ нм} \times 150 \text{ нм} \times 100 \text{ нм}$ .

Способ тестирования образца 13# идентичен описанному в примере 1. Согласно результатам тестирования 90% бренстедовских кислотных центров в образце 13# локализовано в «боковом кармане» из 8-членных колец.

#### Примеры 14-24. Получение образцов 14-24

Конкретные соотношения реагентов и условия кристаллизация указаны в Таблице 2, конкретный процесс добавления реагентов аналогичен описанному в Примере 13.

Полученные образцы были проанализированы с помощью дифракции рентгеновских лучей, полученные результаты близки к приведенным на Фиг. 2. Положение и форма дифракционных пиков одинаковы, флуктуации относительной интенсивности не превышают  $\pm 5\%$  в соответствии с изменением условий синтеза, что указывает на то, что синтезированные продукты представляют собой морденитовые молекулярные сита в виде чистой фазы.

После кальцинации и ионного обмена было измерено количество бренстедовских кислотных центров в «боковом кармане» из 8-членных колец, способ измерения аналогичен описанному в Примере 13.

Таблица 3. Соотношения реагентов для синтеза и условия кристаллизации молекулярных сит.

Номер образца	Виды и молярное соотношение (отношению к $\text{SiO}_2$ ) источника алюминия*, источника кремния, фтор-содержащего компонента и дополнительного реагента (сырой смеси)	Способ кристаллизации	Температура кристаллизации / $^\circ\text{C}$	Время кристаллизации	Доля бренстедовских кислотных центров в 8-членных кольцах
13#	$0,1\text{Al}_2\text{O}_3$ : $1\text{SiO}_2$ : $0,1\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}$ : $0,35\text{TMAOH}$	динамически	180	96	90
14#	$0,05\text{Al}_2\text{O}_3$ : $1\text{SiO}_2$ : $0,10\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}$ : $0,76\text{DMA}$	динамически	120	480	78
15#	$0,1\text{Al}_2\text{O}_3$ : $1\text{SiO}_2$ : $0,15\text{HF}$	динамически	140	144	65

	H <sub>2</sub> O: 0,45ТЭА				
16 <sup>#</sup>	03Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>е</sup> : 0,28HF H <sub>2</sub> O: 1,0 N,N- метилэтилендиамин	динамический	160	48	51
17 <sup>#</sup>	05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,15HF H <sub>2</sub> O: 0,65МА	статический	180	240	77
18 <sup>#</sup>	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>а</sup> : 0,20HF: H <sub>2</sub> O: 0,50ЭА	динамический	200	12	58
19 <sup>#</sup>	025Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,60N H <sub>2</sub> O: 0,41 ДЭА	динамический	170	72	74
20 <sup>#</sup>	01Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,20 N H <sub>2</sub> O: 0,24 и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	динамический	180	72	62
21 <sup>#</sup>	020Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>г</sup> : 0,10 N 10TMAI: 25H <sub>2</sub> O:	динамический	170	24	81
22 <sup>#</sup>	030Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>е</sup> : 0,40 N H <sub>2</sub> O: 0,20 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH: 0,3M	динамический	150	100	57
23 <sup>#</sup>	05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>е</sup> : 0,50 NF H <sub>2</sub> O: 0,60TMA	динамический	165	96	95
24 <sup>#</sup>	1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>□</sup> : 1SiO <sub>2</sub> <sup>б</sup> : 0,29 NH H <sub>2</sub> O: 0,67 и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	статический	170	36	66

Примечание\*: Источник кремния: <sup>а</sup>золь кремнезема; <sup>б</sup>белая сажа; <sup>в</sup>тетраэтоксисилан; <sup>г</sup>тетраметил ортосиликат; <sup>д</sup>силикатный гель; <sup>е</sup> силикат натрия; <sup>ж</sup> порошок крупнопористого кремния; <sup>з</sup> порошок тонкопористого кремния.

Алюминиевый компонент: <sup>I</sup>сульфат алюминия; <sup>II</sup>хлорид алюминия; <sup>III</sup>гидроксид алюминия; <sup>IV</sup> нитрат алюминия; <sup>V</sup>оксид алюминия; <sup>VI</sup>изопропоксид алюминия; <sup>VII</sup>нитрат алюминия.

Образец, полученный в Примере 1 был подвергнут ионному обмену с NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> для удаления ионов натрия и кальцинии на воздухе при температуре от 400 °С до 600 °С в течение 4 часов, после чего измельчен и гранулирован до зерен размером 40-60 mesh (250 мкм - 420 мкм). 0,6 г обработанного образца (т.е. катализатор С1<sup>#</sup>) был загружен в реактор со стационарным слоем катализатора для изучения каталитической активности в реакции карбонилирования диметилового эфира. В начале реакции проводили активацию молекулярных сит в течение 1 часа при 550 °С, вводя азот, затем температуру снижали до 200 °С для проведения реакции. Приток смеси газов (DME/CO/N<sub>2</sub>/He = 5/50/2,5/42,5 об. %) составлял 12,5 мл/мин, при давлении в реакторе 1,0 МПа. Проточный анализ реакционной смеси проводили с использованием газового хроматографа 6890 GC (Agilent Technologies, США). Колонка представляла собой капиллярную колонку Agilent HP-5 (Agilent Technologies, США). Согласно результатам анализа, после периода индукции продолжительностью в течение 1 часа конверсия диметилового эфира составляла 83,3%, селективность по метилацетату достигала 99,5%, параметры процесса отличались высокой стабильностью. Конверсия диметилового эфира оставалась выше 85% после 48 часов проведения реакции.

Образцы, полученные в других примерах 2-24, обрабатывали вышеизложенным способом, и, соответственно, получали катализаторы 2-24 и использовали их для реакции карбонилирования

диметилового эфира. Результаты исследования приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Каталитическая активность в реакции карбонилирования диметилового эфира катализаторов с С1# по С24#, приготовленных из образцов с 1# по 24#

Номер катализатора	Конверсия <sup>а</sup> диметилового эфира	Селективность <sup>б</sup> по метилацетату
С1#	88,3%	99,5%
С2#	76,2%	98,9%
С3#	60,9%	98,4%
С4#	52,3%	99,1%
С5#	78,5%	99,4%
С6#	57,7%	99,0%
С7#	77,9%	99,2%
С8#	62,7%	98,9%
С9#	80,4%	99,1%
С10#	55,2%	99,2%
С11#	87,3%	98,7%
С12#	68,8%	99,0%
С13#	95,2%	99,0%
С14#	79,4%	99,1%
С15#	68,6%	99,0%
С16#	51,7%	98,9%
С17#	79,9%	98,4%
С18#	65,6%	99,1%
С19#	77,2%	99,1%
С20#	63,5%	98,9%
С21#	82,5%	98,5%
С22#	58,8%	98,9%
С23#	81,5%	99,2%
С24#	62,2%	99,1%

Примечания: <sup>а</sup> Наивысшая конверсия, достигнутая в ходе реакции; <sup>б</sup>Селективность по метилацетату, достигнутая при наивысшей конверсии, достигнутой в ходе реакции

Выше приведены типичные варианты реализации настоящего изобретения, не ограничивающие настоящее изобретение в какой-либо форме. Различные изменения или модификация описанных выше технических приемов и процессов, выполненные специалистом в данной области техники, подпадают под объем правовой охраны настоящего изобретения.

### Формула изобретения

1. Способ синтеза содержащих брэнстедовские кислотные центры, преимущественно расположенные в «боковом кармане» из 8-членных колец, в присутствии неорганического основания, включающий:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , неорганического основания ( $M_2O$ ), дополнительного реагента (N) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим составом в молярном соотношении:

$Al_2O_3 : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

$M_2O : SiO_2$  от 0,05 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O : SiO_2$  от 5 до 60 к 1;

б) добавление затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а), и равномерное перемешивание с получением исходного геля В, причем массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к  $SiO_2$ , содержащемуся в исходной смеси А, составляет S :  $SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1;

в) кристаллизацию исходного геля В, полученного на стадии б), при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении в течение от 12 часов до 240 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта с получением морденитовых молекулярных сит,

причем М в неорганическом основании  $M_2O$  представляет собой щелочной металл; дополнительный реагент N соответствует размеру «бокового кармана» из 8-членного кольца и представляет собой одно или более из группы, состоящей из метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, диэтиламина, триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N,N-диметиламина, N-метилэтилендиамина, N,N-диметилендиамина, N,N,N-триметилендиамина, N-этилендиамина, N,N-диэтилендиамина, N,N,N-триэтилендиамина, N-метил-N,N-диэтилендиамина, N,N-диметил-N-этилендиамина, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамина, n-пропиламина, ди-n-пропиламина, изопропиламина, гидроксида тетраметиламмония, бромида тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмониймония, иодида тетраметиламмониймония, метанола, этанола, n-пропанола и изопропанола.

2. Способ по п.1, в котором источник алюминия представляет собой одно или более из группы, состоящей из изопророксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия, нитрата алюминия и алюмината натрия.

3. Способ по п.1, в котором источник кремния представляет собой одно или более из группы, состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, белой сажи, и силиката натрия.

4. Способ по п.1, в котором неорганическое основание представляет собой одно или два из гидроксида лития и гидроксида натрия.

5. Способ синтеза морденитовых молекулярных сит, содержащих брэнстедовские кислотные центры, преимущественно расположенные в «боковом кармане» из 8-членных колец, в отсутствие неорганического основания, где щелочной металл отсутствует в реакционной системе, включающий:

а) смешивание источника алюминия в пересчете на  $Al_2O_3$ , источника кремния в пересчете на  $SiO_2$ , дополнительного реагента (N), фторсодержащего агента (F) и воды ( $H_2O$ ) с образованием исходной смеси А со следующим молярным соотношением:

$Al_2O_3 : SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1

F :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

N :  $SiO_2$  от 0,1 до 1 к 1

$H_2O$  :  $SiO_2$  от 1 до 50 к 1;

б) добавление затравочного кристалла (S) морденитового молекулярного сита к исходной смеси А, полученной на стадии а), и равномерное перемешивание с получением исходного геля В, причем массовое соотношение добавленного затравочного кристалла S к  $SiO_2$ , содержащемуся в исходной смеси А, составляет S :  $SiO_2$  от 0,005 до 0,1 к 1;

в) кристаллизацию исходного геля В, полученного на стадии б), при температуре от 120 °С до 200 °С при аутогенном давлении в течение от 12 часов до 480 часов;

г) фильтрование твердого продукта, отделение и промывку твердого продукта деионизированной водой до нейтральной реакции после окончания кристаллизации с последующей сушкой продукта с получением морденитовых молекулярных сит,

причем М в неорганическом основании  $M_2O$  представляет собой щелочной металл; дополнительный реагент N соответствует размеру «бокового кармана» из 8-членных колец и представляет собой одно или более из группы, состоящей из метиламина, диметиламина,

триметиламина, этиламина, диэтиламина, триэтиламина, N-метилдиэтиламина, N,N-диметилэтиламина, N-метилэтилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, N,N,N-триметилэтилендиамин, N-этилэтилендиамин, N,N-диэтилэтилендиамин, N,N,N-триэтилэтилендиамин, N-метил-N,N-диэтилэтилендиамин, N,N-диметил-N-этилэтилендиамин, N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин, н-пропиламина, ди-н-пропиламина, изопропиламина, гидроксида тетраметиламмония, бромида тетраметиламмония, хлорида тетраметиламмониймония, иодида тетраметиламмониймония, метанола, этанола, н-пропанола и изопропанола.

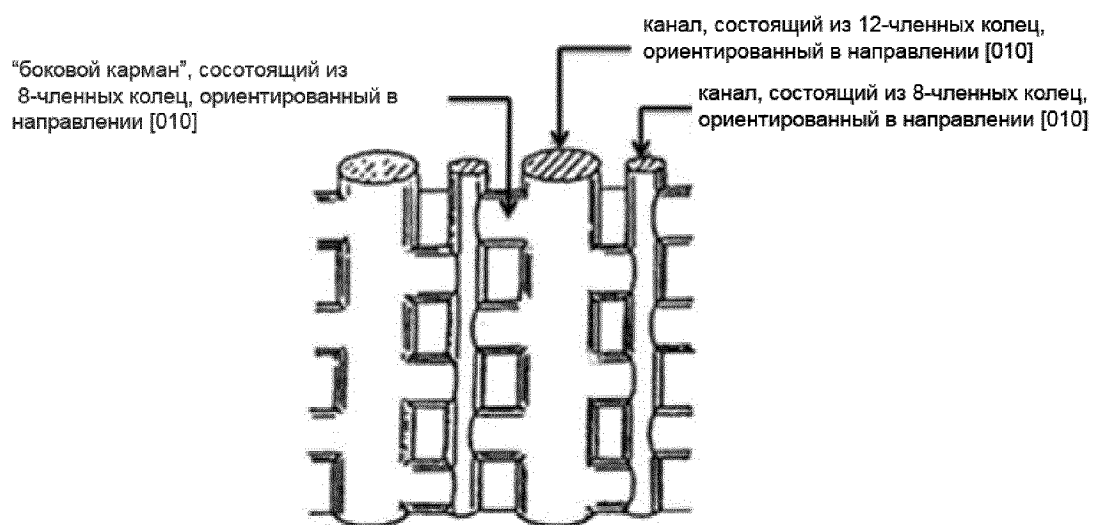
6. Способ по п. 5, в котором источник алюминия представляет собой одно или более из группы, состоящей из изопропоксида алюминия, оксида алюминия, гидроксида алюминия, хлорида алюминия, сульфата алюминия и нитрата алюминия.

7. Способ по п. 6, в котором источник кремния представляет собой одно или более из группы, состоящей из порошка крупнопористого кремния, порошка тонкопористого кремния, золя кремнезёма, силикагеля, тетраметоксисилана, тетраэтоксисилана, белой сажи и силиката натрия.

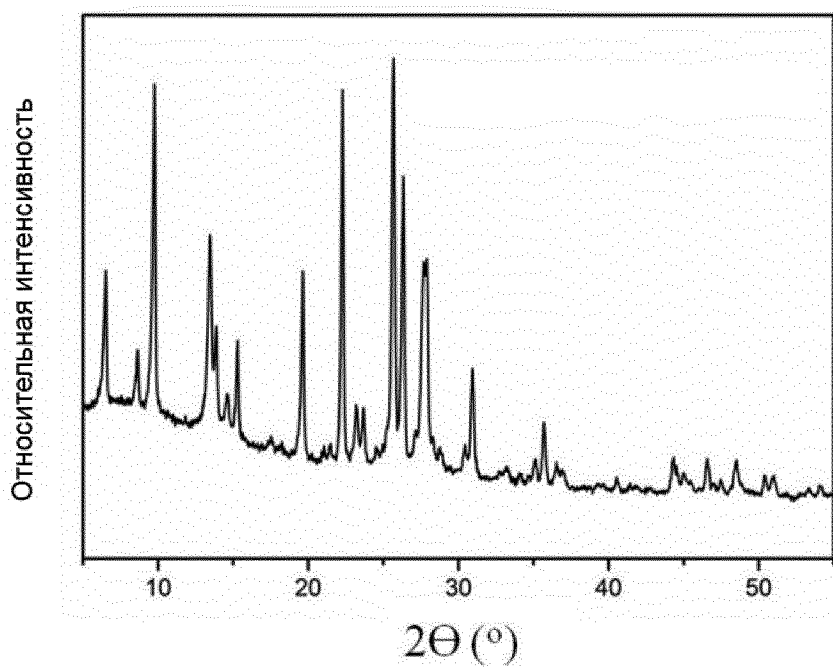
8. Способ по п. 1 или по п. 5, в котором кристаллизация представляет собой статическую или динамическую кристаллизацию.

9. Морденитовые молекулярные сита, полученные способом по п. 1 или п. 5, где брэнстедовские кислотные центры в «боковом кармане» из 8-членных колец составляют от 50% до 95% от общего содержания брэнстедовских кислотных центров в морденитовых молекулярных ситах.

10. Катализатор реакции карбонилирования диметилового эфира, в котором катализатор получен посредством следующих стадий: обработка морденитовых молекулярных сит, синтезированных способом по п. 1, посредством кальцинации и процессов ионного обмена с удалением неорганических ионов щелочных металлов и, затем, кальцинация морденитовых молекулярных сит на воздухе при температуре от 400 °C до 700 °C; или кальцинация морденитовых молекулярных сит, синтезированных способом по п. 5, непосредственно на воздухе при температуре от 400 °C до 700 °C.

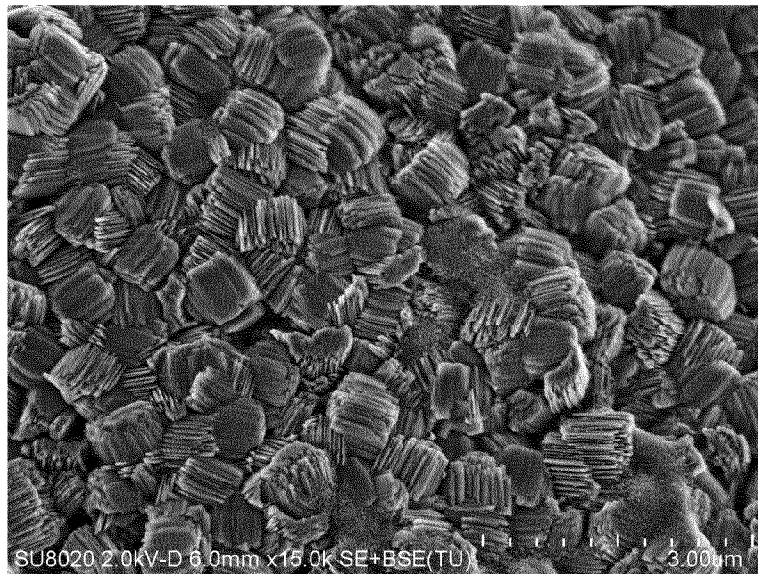


Фигура 1

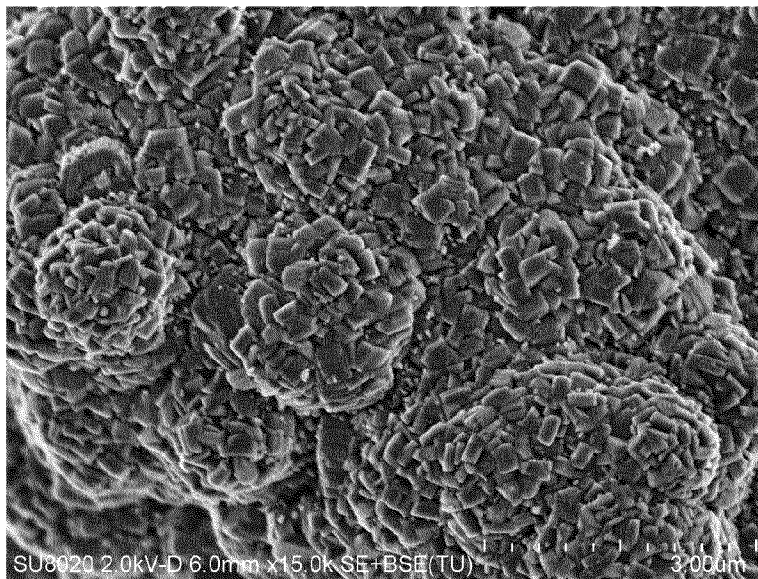


Фигура 2





Фигура 3



Фигура 4