

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035233**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.19

(51) Int. Cl. **C07C 67/37** (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890299

(22) Дата подачи заявки
2015.12.08

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛОВОГО ЭФИРА НИЗШЕЙ ЖИРНОЙ КИСЛОТЫ

(31) **201510426698.8**

(32) **2015.07.20**

(33) **CN**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/CN2015/096646**

(87) **WO 2017/012244 2017.01.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

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

(72) Изобретатель:

**Лю Хончао, Чжу Вэньлянь, Ни Юмин,
Лю Юн, Лю Чжунминь, Ван Линьин,
Тянь Пэн (CN)**

(74) Представитель:

**Ловцов С.В., Левчук Д.В., Вилесов
А.С., Коптева Т.В., Ясинский С.Я.
(RU)**

(56) CN-A1-101600678
US-A1-2007238897
CN-A-103896769
CN-A-101613274
CN-A-101903325
CN-A-104725224
CN-A-104725229
CN-A-104725230

WU, Wenbing et al., "Process of Synthesis and Application of Methyl Acetate", JIANGSU CHEMICAL INDUSTRY, vol. 32, no. 5, 31 October 2004 (31.10.2004), ISSN: 1002-1116, pages 11-14

GAO, Daowei et al., "Research Advance on EMT Zeolite Synthesis and Application", CHEMICAL PRODUCTION AND TECHNOLOGY, vol. 19, no. 6, 31 December 2012 (31.12.2012), ISSN: 1006-6829, pages 46-50

CELIK, F.E. et al., "An Investigation into the Mechanism and Kinetics of Dimethoxymethane Carbonylation over FAU and MFI Zeolites", JOURNAL OF, vol. 274, 02 August 2010 (02.08.2010), ISSN: 0021-9517, pages 150-162

(57) Изобретение обеспечивает способ получения алкилового эфира низшей жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$, и способ предусматривает стадию, на которой алкиловый эфир с формулой $R_1\text{-O-R}_2$ и сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, проходят через реактор, загруженный катализатором, для проведения реакции карбонилирования; причем катализатор содержит кислотное цеолитное молекулярное сито типа EMT; причем R_1 и R_2 независимо выбраны из $C_1\text{-C}_4$ -алкильных групп. Настоящее изобретение обеспечило новый способ получения алкилового эфира низшей жирной кислоты. В способе настоящего изобретения карбонилирование проводят в присутствии катализатора, содержащего кислотное цеолитное молекулярное сито типа EMT, и активность реакции высока, а стабильность была значительно повышена, удовлетворяя требованию промышленного производства.

B1**035233****035233****B1**

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Изобретение относится к способу получения алкилового эфира низшей жирной кислоты и его производных путем карбонилирования низших алкиловых эфиров и, в частности, относится к способу получения метилацетата и его производных путем карбонилирования диметилового эфира.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

В связи с быстрым развитием современной промышленности конфликт между поставками и спросом на энергию становился все более острым. Китай является основным потребителем энергии и при этом основной страной с нехваткой электроэнергии с актуальной потребностью в поиске заменяемых источников энергии. Этанол является чистым источником энергии с хорошей взаимной растворимостью, который можно использовать как компонент для смешивания, добавляемый в бензин, чтобы частично заменить бензин и повысить октановое число и содержание кислорода в бензине. Он также способствует достаточному горению бензина и снижению выбросов монооксида углерода и углеводородов в выхлопе транспортного средства. В качестве частичной замены топлива для транспортного средства этанол может сделать топливо для транспортного средства в Китае более разнообразным. На данный момент в Китае зерновые культуры, в частности кукурузы, главным образом использовались как сырьевой материал для производства топливного этанола. Китай стал третьей по величине страной в отношении получения и потребления этанола после Бразилии и Америки. Однако из-за национальных условий в Китае существует множество нежелательных факторов использования зерновых культур в качестве сырьевого материала для получения этанола. В будущем не связанные с зерновыми культурами пути получения этанола будут предпочтительно разрабатываться в Китае.

Начиная с запасов угля, получение этанола посредством синтез-газа является важным направлением развития угольной химической промышленности в Китае с широкими перспективами на рынке. Оно имеет большое стратегическое значение и далеко идущее влияние на чистое использование угольных запасов, ослабляя давление на недостаточные нефтяные ресурсы и повышая энергобезопасность в нашей стране. В настоящее время существует главным образом два технологических пути получения этанола из угля, один из которых представляет собой получение этанола непосредственно из синтез-газа. Однако благородный металл, родий, необходим в качестве катализатора для этого пути, поэтому стоимость катализатора относительно высока. Кроме того, добыча родия ограничена. Другой путь представляет собой получение этанола из синтез-газа посредством гидрирования уксусной кислоты, причем уксусную кислоту получают заранее путем жидкофазного карбонилирования метанола, полученного из синтез-газа, а затем превращения в этанол гидрированием. Второй путь разработан, но устройство, используемое для этого пути, должно быть изготовлено из специального сплава, который является антикоррозийным, поэтому его стоимость высока.

Используя диметиловый эфир в качестве сырьевого материала, метилацетат можно непосредственно синтезировать путем карбонилирования диметилового эфира, и метилацетат можно гидрировать в этанол. Хотя путь все еще находится на стадии разработки, это совершенно новый путь с широкими перспективами применения. В 1983 г. Fujimoto (Appl Catal 1983, 7 (3), 361-368) использовал Ni/As в качестве катализатора для проведения реакции карбонилирования диметилового эфира в газообразной-твердой фазе. Было обнаружено, что диметиловый эфир может реагировать с CO с получением метилацетата, когда мольное отношение CO/DME находится в диапазоне от 2,4 до 4, с селективностью в диапазоне от 80 до 92% и наибольшим выходом 20%. В 1994 г. Wegman (J Chem Soc Chem Comm 1994, (8), 947-948) провел реакцию карбонилирования диметилового эфира при помощи гетерополиоксидной кислоты $RhW_{12}PO_4/SiO_2$ в качестве катализатора. Выход метилацетата составлял 16%, и не образовывалось практически никаких побочных продуктов. В 2002 г. российские исследователи Volkova и ее коллеги (Catalysis Letters 2002, 80 (3-4), 175-179) использовали фосфорновольфрамвоокислый цезий, модифицированный Rh, в качестве катализатора для проведения реакции карбонилирования диметилового эфира, и скорость реакции была на порядок выше, чем в реакции Wegman, в которой использовали $RhW_{12}PO_4/SiO_2$ в качестве катализатора.

В 2006 г. исследовательская группа Enrique Iglesia в Беркли (Angew. Chem, Int. Ed. 45(2006) 10, 1617-1620, J. Catal. 245 (2007) 110, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 4919) провела карбонилирование диметилового эфира на молекулярных ситах со структурой из 8-членных колец и 12-членных колец или 10-членных колец, таких как морденит и феррьерит. В результате признали, что реакция карбонилирования происходит на В-кислотном активном центре 8-членного кольца. Селективность метилацетата была достаточно хорошей, достигая 99%, но активность карбонилирования диметилового эфира очень низка.

В американской заявке US2007238897 было раскрыто, что используя молекулярные сита с поровой структурой, образованной 8-членными кольцами, такие как MOR, FER и OFF, в качестве катализатора для карбонилирования эфиров, размер пор 8-членного кольца должен быть больше $0,25 \times 0,36$ нм. Используя морденит в качестве катализатора при условиях реакции 165°C и 1 МПа, получали выход продукта за один проход в единицу времени $0,163\text{-MeOAc}$ (г катализатора $\cdot\text{ч}$)⁻¹. В документе WO 2008132450A1 (2008) раскрыт MOR-катализатор, модифицированный медью и серебром, работа которого очевидно лучше, чем у немодифицированного MOR-катализатора, при условиях реакции - в атмосфере водорода и в диапазоне температур от 250 до 350°C . В документе WO 2009081099A1 раскрыто, что

показатели работы карбонилирования MOR-катализатора с меньшими зернами лучше, чем для MOR-катализатора с большими зернами. В документе WO 2010130972A2 раскрыт MOR-катализатор, подвергнутый обескремниванию и деалюминированию, и активность и стабильность реакции для MOR-катализатора можно значительно повысить путем выбора оптимальной комбинации кислотной обработки и щелочной обработки. Кроме того, в документе CN 103896769A раскрыт способ получения метилацетата путем карбонилирования диметилового эфира, при котором морденит и/или феррьерит использовали в качестве катализатора. В документе CN 101903325A раскрыт процесс карбонилирования для получения уксусной кислоты и/или метилацетата, при котором молекулярные сита с каркасной структурой MOR использовали в качестве катализатора. В документе CN 101687759A раскрыт способ карбонилирования метилового эфира, при котором использовали цеолиты с каркасными структурами MOR, FER, OFF или GME, в частности, такие как морденит, феррьерит, оффретит и гмелинит. Wang Donghui ("Application of a cocrystallization molecular sieve catalyst in preparing methyl acetate by carbonylation of dimethyl ether", Chemical Production and Techniques (2013), No.3, Vol 20, 14-18) раскрыл применение катализатора на основе совместно кристаллизованных молекулярных сит в получении метилацетата путем карбонилирования диметилового эфира, при котором катализатор представлял собой совместно кристаллизованное молекулярное сито, содержащее 2 фазы BEA/MOR. И совместно кристаллизованное молекулярное сито, содержащее 2 фазы EMT/FAU, было упомянуто в первом параграфе не в отношении использования для карбонилирования диметилового эфира в метилацетат. В документе CN102950018 A раскрыты данные реакции карбонилирования диметилового эфира на совместно кристаллизованном молекулярном сите на основе редкоземельного ZSM-35/MOR. Результаты показали, что активность и стабильность совместно кристаллизованного молекулярного сита были значительно лучше, чем у катализатора на основе ZSM-35, а стабильность совместно кристаллизованного молекулярного сита была значительно лучше, чем у MOR-катализатора. Xu Longya и его коллеги (RSC Adv. 2013,3:16549-16557) также сообщали о реакционных свойствах ZSM-35, обработанного щелочью, при карбонилировании диметилового эфира. Результаты показали, что после обработки щелочью, ZSM-35 имеет видимую мезопористую структуру, повышающую диффузионный эффект реагентов и продуктов в катализаторе, и стабильность и активность катализатора улучшались.

В документе CN101613274A пиридиновые органические амины использовали для модификации катализатора на основе морденитного молекулярного сита и обнаружили, что модификация молекулярного сита может сильно повышать стабильность катализатора. Процентная конверсия диметилового эфира составляла в диапазоне от 10 до 60%, а селективность метилацетата составляла свыше 99%. Кроме того, активность катализатора оставалась постоянной после реакции в течение 48 ч. Shen Wenjie (Catal. Lett. 2010, 139:33-37) и его коллеги проводили исследование получения метилацетата путем карбонилирования диметилового эфира, сравнивая активность реакции на MOR и ZSM-35 катализаторе. Обнаружили, что молекулярное сито ZSM-35 имело лучшую стабильность реакции и селективность к продуктам, и при условиях реакции 250°C, 1 МПа, DME/CO/N₂/He=5/50/2,5/42,5 и 12,5 мл/мин процентная конверсия диметилового эфира могла достигать 11%, а селективность к метилацетату могла достигать 96%.

Вышеуказанные ссылки раскрывали множество результатов исследований в отношении карбонилирования диметилового эфира, и исследование катализаторов главным образом сосредотачивалось на MOR, FER и подобных со структурой 8-членного кольца. В результатах, опубликованных открыто, показано, что эти катализаторы очень легко становились неактивными, со сроком службы катализатора менее 100 ч. И кроме того, результаты реакции не могли удовлетворять требованиям промышленного производства.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение нового способа получения алкилового эфира низшей жирной кислоты.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что реакция карбонилирования низшего алкилового эфира является обычной катализируемой кислотой реакцией, и кислотность и поровая структура катализатора имеют решающее влияние на каталитические характеристики катализатора. EMT-цеолит относится к гексагональной системе, пространственной группе P₆₃/mmc с параметрами ячейки a=b=1,7374 нм и c=2,8365 нм, и плотностью каркаса 12,9 Т/нм³. Его каркасная структура представляет простой гексагональный аналог фюзитного цеолита FAU, состоящего из 12-членных колец, 6-членных колец и 4-членных колец. Как цеолит с лучшей топологической структурой, чем FAU, он имеет большую кислотность и большее количество кислоты. В то же время EMT имеет два набора пересекающихся полостей, которые соединены 2-мерными поперечными каналами. Его превосходная связность пор обеспечивает большую проводимость для адсорбции реагентов и диффузии молекул продуктов.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой R₁-COO-R₂, который предусматривает стадию проведения реакции карбонилирования алкилового эфира с формулой R₁-O-R₂ и сырьевого газа, содержащего монооксид углерода, в присутствии катализатора, содержащего кислотное цеолитное молекулярное сито типа EMT; причем R₁ и R₂ независимо выбраны из C₁-C₄-алкильных групп. Предпочтительно R₁ и R₂ независимо выбраны из CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂-, (CH₃)₂CH-, CH₃(CH₂)₃- или (CH₃)₃CH-. Более конкретно как R₁, так и R₂ представ-

ляют собой CH_3 -.

В предпочтительном варианте осуществления мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ находится в диапазоне от 1,5 до 30. Предпочтительно мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ находится в диапазоне от 2 до 15.

В предпочтительном варианте осуществления кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ содержит промотор катализатора, который представляет собой один или несколько металлов, выбранных из галлия, железа, меди и серебра. Предпочтительно промотор катализатора вводят в кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ путем способа, выбранного из *in-situ* синтеза, обмена ионами металла или пропитки. Более предпочтительно в пересчете на общую массу катализатора массовая доля промотора катализатора, рассчитанная по массе элементарного металла, находится в диапазоне от 0,01 до 10 мас. %.

В предпочтительном варианте осуществления кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ содержит связующее, которое представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния и оксида магния. Предпочтительно в пересчете на общую массу катализатора массовая доля связующего находится в диапазоне от 0 до 50 мас. %.

В предпочтительном варианте осуществления алкиловый эфир жирной кислоты дополнительно гидролизуют в соответствующую карбоновую кислоту. Предпочтительно соответствующая карбоновая кислота представляет собой уксусную кислоту.

В предпочтительном варианте осуществления алкиловый эфир жирной кислоты дополнительно гидрируют в соответствующий спирт. Предпочтительно соответствующий спирт представляет собой этиловый спирт.

В предпочтительном варианте осуществления сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, содержит монооксид углерода, водород и один или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана. Предпочтительно в пересчете на общий объем сырьевого газа, содержащего монооксид углерода, объемная доля монооксида углерода находится в диапазоне от 50 до 100%, а объемная доля водорода находится в диапазоне от 0 до 50%, а объемная доля инертного газа находится в диапазоне от 0 до 50%.

В предпочтительном варианте осуществления реакцию карбонилирования проводят при температуре от 170 до 240°C и под давлением в диапазоне от 1 до 15 МПа.

В предпочтительном варианте осуществления реакцию карбонилирования проводят в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с псевдоожиженным слоем или реакторе с подвижным слоем катализатора.

Настоящее изобретение обеспечивает новый способ получения алкиловых эфиров низших жирных кислот, в частности новый способ получения метилацетата. В способе настоящего изобретения карбонилирование проводят в присутствии катализатора, содержащего кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ, и активность реакции высока, а стабильность была значительно повышена, удовлетворяя требованию промышленного производства.

Подробное описание варианта осуществления настоящего изобретения

Настоящее изобретение обеспечивает способ синтеза алкилового эфира жирной кислоты с формулой $\text{R}_1\text{-COO-R}_2$, который предусматривает стадию проведения реакции карбонилирования алкилового эфира с формулой $\text{R}_1\text{-O-R}_2$ и сырьевого газа, содержащего монооксид углерода, на катализаторе, содержащем кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ. Предпочтительно реакцию карбонилирования проводят при условиях отсутствия воды или со следами воды. R_1 и R_2 независимо выбраны из $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкильных групп, таких как CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ -или $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ -.

В настоящем изобретении выражение "алкиловый эфир низшей жирной кислоты" относится к алкиловому эфиру жирной кислоты, представленному формулой $\text{R}_1\text{-COO-R}_2$, где R_1 и R_2 независимо выбраны из $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкильных групп.

В конкретном варианте осуществления настоящее изобретение обеспечивает способ получения метилацетата путем реакции карбонилирования диметилового эфира и монооксида углерода на катализаторе на основе кислотного цеолитного молекулярного сита с топологической структурой ЕМТ.

Предпочтительно мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ, используемом в настоящем изобретении, находится в диапазоне от 1,5 до 30. Предпочтительно мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ, используемом в настоящем изобретении, находится в диапазоне от 2 до 15.

Предпочтительно кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ, используемое в настоящем изобретении, содержит промотор катализатора, который представляет собой один или несколько металлов, выбранных из галлия, железа, меди и серебра (который может существовать в виде элементарного металла или соединений металла, таких как оксиды металлов). Например, промотор катализатора вводят в кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ путем способа, выбранного из *in-situ* синтеза, обмена ионами металла или пропитки. Предпочтительно в пересчете на общую массу катализатора массо-

вая доля промотора катализатора, рассчитанная по массе элементарного металла, находится в диапазоне от 0,01 до 10 мас. %.

Предпочтительно кислотное молекулярное сито типа EMT, используемое в настоящем изобретении, содержит связующее, которое представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния и оксида магния. Предпочтительно массовая доля связующего в общей массе катализатора находится в диапазоне от 0 до 50 мас. %.

Предпочтительно сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, используемый в настоящем изобретении, содержит монооксид углерода, водород и один или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана. Предпочтительно в пересчете на общий объем сырьевого газа, содержащего монооксид углерода, объемная доля монооксида углерода находится в диапазоне от 50 до 100%, а объемная доля водорода находится в диапазоне от 0 до 50%, а объемная доля инертного газа находится в диапазоне от 0 до 50%.

Предпочтительно алкиловый эфир, используемый в настоящем изобретении, представляет собой диметиловый эфир, а алкиловый эфир жирной кислоты, полученный после карбонилирования, представляет собой метилацетат.

Предпочтительно алкиловый эфир жирной кислоты, синтезированный способом настоящего изобретения, можно дополнительно гидролизовать в соответствующую карбоновую кислоту. Например, метилацетат, полученный выше, можно использовать для получения уксусной кислоты.

Предпочтительно сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, используемый в настоящем изобретении, может также содержать водород и неактивный газ. Неактивный газ может представлять собой один или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана.

Предпочтительно реакцию карбонилирования в настоящем изобретении проводят при температуре в диапазоне от 170 до 240°C и под давлением в диапазоне от 1 до 15 МПа.

Предпочтительно реакцию карбонилирования в настоящем изобретении проводят в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с псевдоожиженным слоем или реакторе с подвижным слоем катализатора.

Кроме того, хотя никаких конкретных ограничений не требуется, мольное отношение диметилового эфира и монооксида углерода предпочтительно находится в диапазоне от 1:20 до 1:0,5 в предпочтительной реакции карбонилирования.

Примеры

Настоящее изобретение будет описано более подробно при помощи примеров, но настоящее изобретение не ограничено этими примерами.

В примерах расчет процентной конверсии алкилового эфира (представленного диметиловым эфиром) и селективность к алкиловому эфиру низшей жирной кислоты (представленному метилацетатом) основан на числе моль углерода:

$$\begin{aligned} \text{Процентная конверсия диметилового эфира} = & \left[\left(\text{число моль углерода диметилового} \right. \right. \\ & \left. \left. \text{эфира в сырьевом газе} \right) - \left(\text{число моль углерода диметилового эфира в продукте} \right) \right] \div \\ & \left(\text{число моль углерода диметилового эфира в сырьевом газе} \right) \times (100\%) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Селективность к метилацетату} = & (2/3) \times \left(\text{число моль углерода метилацетата в продукте} \right) \\ & \div \left[\left(\text{число моль углерода диметилового эфира в сырьевом газе} \right) - \left(\text{число моль углерода} \right. \right. \\ & \left. \left. \text{диметилового эфира в продукте} \right) \right] \times (100\%) \end{aligned}$$

В примерах использовали четыре образца цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT, мольные отношения атома кремния к атому алюминия которого соответственно составляют 2, 4, 15 и 25, образец цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT, содержащий Ga, мольное отношение атома кремния к атому алюминия которого составляет 4, и образец цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT, содержащего Fe, мольное отношение атома кремния к атому алюминия которого составляет 4. Все из них получались и обеспечивались Дальняским институтом химической физики.

Примеры получения катализатора

Катализатор типа H-EMT.

100 г образца цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза, и каждый раз происходил в течение 2 часов. А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 ч, прессовали, размалывали и просеивали до 20-40 меш и использовали в качестве образца катализатора. Использовали четыре образца цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT с мольными отношениями атома кремния к атому алюминия 2, 4, 15 и 25 для получения образцов катализатора № 1, катализатора № 2, катализатора № 3 и катализатора № 4, соответственно.

Катализатор типа Ga-EMT.

100 г образца цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT, содержащего Ga (молекулярное отно-

шение атома кремния к атому алюминия составляет 4), обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза, и каждый раз происходил в течение 2 часов. А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 ч, прессовали, размалывали и просеивали до 20-40 меш для получения образца катализатора № 5.

Катализатор типа Fe-EMT.

100 г образца цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT, содержащего Fe (молекулярное отношение атома кремния к атому алюминия составляет 4), обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза, и каждый раз происходил в течение 2 часов. А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 ч, прессовали, размалывали и просеивали до 20-40 меш для получения образца катализатора № 6.

Катализатор типа M/EMT на носителе.

Катализатор типа M/EMT на носителе получали при помощи способа пропитки эквивалентным объемом. 4,32 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 4,32 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 3,04 г $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, соответственно, растворяли в 18 мл деионизированной воды для получения водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и водного раствора AgNO_3 . 20 г катализатора № 2 (катализатор на основе цеолитного молекулярного сита типа H-EMT) добавляли в водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, водный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и водный раствор AgNO_3 , соответственно. После отстаивания в течение 24 часов твердые продукты отделяли, промывали деионизированной водой, сушили в печи при 120°C в течение 12 часов, а затем полученные образцы помещали в муфельную печь, температуру которой доводили до 550°C при скорости нагревания 2°C/мин, прокаливали при 550°C на воздухе в течение 4 часов для получения образцов катализатора № 7, катализатора № 8 и катализатора № 9.

Ионообменный катализатор типа M-EMT.

20 г катализатора № 2 (катализатор на основе цеолитного молекулярного сита типа H-EMT) и 300 мл 0,15 мольного водного раствора нитрата железа помещали в колбу, перемешивали в течение 2 часов при 80°C при условии охлаждения и нагревания с обратным холодильником с отношением твердого вещества-жидкости 1:15. Твердый продукт отделяли фильтрованием и промывали деионизированной водой. Повторяли вышеуказанные стадии 2 раза, полученный образец сушили при 120°C в течение 12 часов, и высушенный образец помещали в муфельную печь, температуру которой доводили до 550°C при скорости нагревания 2°C/мин, прокаливали при 550°C на воздухе в течение 4 часов для получения образца катализатора № 10.

Формованный катализатор типа H-EMT.

80 г цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT с мольным отношением атома кремния к атому алюминия 4, 28 г псевдобемита и 10% разбавленной азотной кислоты равномерно смешивали, а затем смесь формовали посредством экструзии. После прокаливания при 550°C в течение 4 часов формованный образец обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза (2 часа/раз). А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 часов для получения образца катализатора № 11.

80 г цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT с мольным отношением атома кремния к атому алюминия 4, 20 г оксида магния и 10% разбавленной азотной кислоты равномерно смешивали, а затем смесь формовали посредством экструзии. После прокаливания при 550°C в течение 4 ч формованный образец обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза, и каждый раз происходил в течение 2 ч. А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 ч для получения образца катализатора № 12.

80 г цеолитного молекулярного сита типа Na-EMT с мольным отношением атома кремния к атому алюминия 4, 50 г золя кремния и 10% разбавленной азотной кислоты равномерно смешивали, а затем смесь формовали посредством экструзии. После прокаливания при 550°C в течение 4 ч формованный образец обменивали с 0,5 моль/л нитрата аммония три раза (2 часа/раз). А затем твердый продукт промывали деионизированной водой, сушили, прокаливали при 550°C в течение 4 ч для получения образца катализатора № 13.

Примеры синтеза

Сравнительный пример.

H-MOR (мольное отношение атома кремния к атому алюминия $\text{Si}/\text{Al}=6,7$) использовали в качестве сравнительного катализатора. 10 г сравнительного катализатора помещали в трубчатый реактор с неподвижным слоем с внутренним диаметром 28 мм, а затем нагревали до 550°C при скорости нагревания 5°C/мин в газообразном азоте. После выдерживания при 550°C в течение 4 ч температуру снижали до температуры реакции 190°C в газообразном азоте, а затем давление повышали до давления реакции 5 МПа путем введения CO. Объемная скорость подачи диметилового эфира составляла 0,10 ч⁻¹, а мольное отношение диметилового эфира к монооксиду углерода составляло 1:6, а мольное отношение монооксида углерода к водороду в сырьевом газе, содержащем монооксид углерода, составляло 2:1. Результаты для времени работы (TOS) 1 ч, 50 ч и 100 ч показаны в табл. 1.

Таблица 1. Результаты для сравнительного катализатора

Время работы (ч)	1	50	100
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	35,7	23,8	9,8
Селективность к метилацетату (%)	99,8	78,2	25,3

Пример 1.

Согласно табл. 2 10 г катализатора помещали в трубчатый реактор с неподвижным слоем с внутренним диаметром 28 мм, а затем нагревали до 550°C при скорости нагревания 5°C/мин в газообразном азоте. После выдерживания при 550°C в течение 4 ч температуру снижали до температуры реакции 190°C в газообразном азоте, а затем давление повышали до давления реакции 5 МПа путем введения СО. Объемная скорость подачи диметилового эфира составляла 0,10 ч⁻¹, а мольное отношение диметилового эфира к монооксиду углерода составляло 1:6, а мольное отношение монооксида углерода к водороду в сырьевом газе, содержащем монооксид углерода, составляло 2:1. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты оценки катализатора для карбонилирования диметилового эфира

Катализатор	TOS=1 час		TOS=50 часов		TOS=100 часов	
	Процентная конверсия диметилового эфира (%)	Селективность к метилацетату (%)	Процентная конверсия диметилового эфира (%)	Селективность к метилацетату (%)	Процентная конверсия диметилового эфира (%)	Селективность к метилацетату (%)
№1	8,1	99,8	7,9	99,2	7,5	95,3
№2	22,1	99,7	21,3	99,2	17,5	95,3
№3	34,7	99,6	31,8	98,3	23,5	97,7
№4	29,1	99,1	28,9	98,2	24,5	96,3
№5	30,7	98,3	29,8	97,3	27,5	91,6
№6	32,7	98,3	32,8	97,3	31,5	91,6
№7	27,7	98,3	26,8	97,3	24,5	91,6
№8	28,3	98,3	27,8	97,3	25,3	91,6
№9	28,2	98,3	27,3	97,3	24,2	91,6
10 г	30,7	98,3	29,8	97,3	26,8	91,6
№11	19,1	99,9	18,3	99,2	17,5	98,3
№12	17,1	99,1	16,3	98,7	15,5	97,3
№13	15,1	99,3	14,3	98,2	14,2	97,3

TOS: Время работы.

Пример 2. Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных температурах реакции.

10 г катализатора № 3 помещали в трубчатый реактор с неподвижным слоем с внутренним диаметром 28 мм, а затем нагревали до 550°C при скорости нагревания 5°C/мин в газообразном азоте. После выдерживания при 550°C в течение 4 ч температуру снижали до температуры реакции в газообразном азоте, а затем давление повышали до давления реакции 5 МПа путем введения СО. Сырьевой материал проходил через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость подачи диметилового эфира составляла 0,10 ч⁻¹, а мольное отношение монооксида углерода к диметиловому эфиру составляло 6:1, а мольное отношение монооксида углерода к водороду в сырьевом газе, содержащем монооксид углерода, составляло 2:1. Результаты для времени реакции, если каталитическая реакция продолжалась в течение 100 часов, показаны в табл. 3.

Таблица 3. Результаты реакции диметилового эфира на катализаторе типа Н-ЕМТ при различных температурах реакции

Температура реакции (°C)	170	200	230	240
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	15,7	42,1	76,0	87,8
Селективность к метилацетату (%)	97,8	99,7	94,5	90,4

Пример 3. Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных давлениях реакции.

Использовали катализатор № 4. Давления реакции составляли 1 МПа, 6 МПа, 10 МПа и 15 МПа, соответственно, а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты для времени реакции, если каталитическая реакция продолжалась в течение 100 ч, показаны в табл. 4.

Таблица 4. Результаты реакции диметилового эфира на катализаторе типа Н-ЕМТ при различных давлениях реакции

Давление реакции (МПа)	1	6	10	15
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	18,3	29,3	41,8	52,3
Селективность к метилацетату (%)	98,7	99,1	99,4	99,8

Пример 4. Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных объемных скоростях диметилового эфира.

Использовали катализатор № 6. Объемные скорости диметилового эфира составляли 0,25, 1 и 2 ч⁻¹, соответственно, а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты для времени реакции, если каталитическая реакция продолжалась в течение 100 ч, показаны в табл. 5.

Таблица 5. Результаты реакции диметилового эфира на катализаторе типа Н-ЕМТ при различных объемных скоростях диметилового эфира

Объемная скорость диметилового эфира (ч^{-1})	0,25	1	2
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	18,3	14,3	10,8
Селективность к метилацетату (%)	99,7	99,1	97,9

Пример 5. Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных мольных отношениях диметилового эфира к монооксиду углерода.

Использовали катализатор № 6. Мольные отношения монооксида углерода к диметиловому эфиру составляли 12:1, 8:1, 4:1 и 2:1, соответственно, а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты для времени реакции, если каталитическая реакция продолжалась в течение 100 часов, показаны в табл. 6.

Таблица 6. Результаты реакции диметилового эфира на катализаторе типа Н-ЕМТ при различных мольных отношениях диметилового эфира к монооксиду углерода

Мольное отношение монооксид углерода/диметиловый эфир	1:12	1:8	1:4	1:2
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	43,6	36,7	18,8	12,3
Селективность к метилацетату (%)	97,8	98,1	99,5	99,4

Пример 6. Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира, когда сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, также содержит неактивный газ.

Использовали катализатор № 9. Объемная скорость диметилового эфира составляли $0,1 \text{ ч}^{-1}$, а мольное отношение диметилового эфира к монооксиду углерода составляло 1:9, а температура реакции составляла 190°C , а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты для времени реакции, если каталитическая реакция продолжалась в течение 200 ч, показаны в табл. 7.

Таблица 7. Результаты реакции диметилового эфира на катализаторе типа Н-ЕМТ, когда сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, также содержит неактивный газ

Объемная доля инертного газа	Объемная доля CO	Процентная конверсия диметилового эфира (%)	Селективность к метилацетату (%)
1% (H_2)	99%	33,5	96,8
48% (H_2)	52%	13,9	97,8
1% (N_2)	99%	33,5	96,5
48% (N_2)	52%	12,6	95,2
20% (N_2) + 28% (H_2)	52%	13,1	96,7
20% (CO_2) + 28% (H_2)	52%	13,2	96,7

Пример 7. Результаты реакции в различных типах реакторов.

Использовали катализатор № 2. Температура реакции составляла 230°C , и реакторы представляли собой реактор с псевдоожиженным слоем и реактор с подвижным слоем катализатора, соответственно, а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты реакции представлены в табл. 8.

Таблица 8. Результаты реакции на катализаторе типа Н-ЕМТ в различных типах реакторов

Тип реактора	псевдоожиженный слой	подвижный слой
Процентная конверсия диметилового эфира (%)	89,2	91,5
Селективность к метилацетату (%)	98,7	98,5

Пример 8. Результаты реакции на катализаторе типа Н-ЕМТ, когда алкиловый эфир не является диметиловым эфиром.

R_1 и R_2 представляли собой одинаковую группу, и обе не являлись метилом, а другие экспериментальные условия были такими же, как в примере 1. Результаты реакции представлены в табл. 9.

Таблица 9. Результаты реакции на катализаторе типа Н-ЕМТ, когда алкиловый эфир не является диметиловым эфиром

R_1	R_2	Процентная конверсия $\text{R}_1\text{-O-R}_2$ (%)	Селективность к R-COO-R (%)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$	30,6	98,2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-}$	28,7	97,8
$(\text{CH}_3)_3\text{CH-}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CH-}$	26,8	98,8

Пример 9. Гидролиз метилацетата в уксусную кислоту.

Продукт карбонилирования - метилацетат гидролизировали в уксусную кислоту в присутствии катализатора гидролиза. Отношение воды к сложному эфиру составляло 4, а объемная скорость метилацетата составляла $0,4 \text{ ч}^{-1}$, а количество загрузки катализатора составляло 10 г. Результаты реакции показаны в табл. 10.

Таблица 10. Результаты реакции гидролиза метилацетата в уксусную кислоту

Температура реакции ($^\circ\text{C}$)	50	60	70
Процентная конверсия метилацетата (%)	55,7	72,1	89,0

Пример 10. Гидрирование метилацетата в этанол.

Продукт карбонилирования - метилацетат гидрировали в этанол в присутствии катализатора гидри-

рования. Давление реакции составляло 5,5 МПа, мольное отношение водорода к метилацетату в сырьевом газе составляло 20:1, мольное отношение водорода к монооксиду углерода составляло 20:1, объемная скорость метилацетата составляла 3 ч⁻¹, а количество загрузки катализатора составляло 10 г. Результаты реакции показаны в табл. 11.

Таблица 11. Результаты реакции гидрирования метилацетата в этанол

Температура реакции (°C)	Гидрирование метилацетата		
	Процентная конверсия метилацетата (%)	Селективность к этанолу (%)	Селективность к метанолу (%)
180	68,1	39,7	53,2
200	77,4	41,0	51,8
220	88,3	43,3	50,1
240	96,2	45,2	50,3

Настоящее изобретение было описано подробно выше, но настоящее изобретение не ограничено конкретными вариантами осуществления, описанными в данном тексте. Специалисты в данной области техники поймут, что другие изменения и модификации можно сделать без отклонения от объема настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения ограничен приложенной формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$, который предусматривает стадию, на которой алкиловый эфир с формулой $R_1\text{-O-R}_2$ и сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, проходят через реактор, заполненный катализатором, для проведения реакции карбонилирования; причем катализатор содержит кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ; причем R_1 и R_2 выбраны из $C_1\text{-C}_4$ -алкильных групп, причем мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ находится в диапазоне от 1,5 до 30.

2. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ содержит промотор катализатора, который представляет собой один или несколько металлов, выбранных из галлия, железа, меди и серебра.

3. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по любому из пп.1-2, в котором кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ содержит связующее, которое представляет собой одно или несколько соединений, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния и оксида магния.

4. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором R_1 и R_2 независимо выбраны из $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{-}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{CH-}$.

5. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором сырьевой газ, содержащий монооксид углерода, содержит монооксид углерода, водород и один или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана.

6. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором реакцию карбонилирования проводят при температуре в диапазоне от 170 до 240°C и под давлением в диапазоне от 1 до 15 МПа.

7. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором реакцию карбонилирования проводят в реакторе с неподвижным слоем, реакторе с псевдоожиженным слоем или реакторе с подвижным слоем катализатора.

8. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.1, в котором в кислотном цеолитном молекулярном сите типа ЕМТ мольное отношение атомов кремния к атомам алюминия находится в диапазоне от 2 до 15.

9. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.3, в котором промотор катализатора вводят в кислотное цеолитное молекулярное сито типа ЕМТ при помощи способа, выбранного из in-situ синтеза, обмена ионами металла или пропитки.

10. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.3, в котором в пересчете на общую массу катализатора массовая доля промотора катализатора, рассчитанная по массе элементарного металлического вещества, находится в диапазоне от 0,01 до 10 мас. %.

11. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.3, в котором в пересчете на общую массу катализатора массовая доля связующего находится в диапазоне от 0 до 50 мас. %.

12. Способ получения алкилового эфира жирной кислоты с формулой $R_1\text{-COO-R}_2$ по п.5, в котором в пересчете на общий объем сырьевого газа, содержащего монооксид углерода, объемная доля монооксида углерода находится в диапазоне от 50 до 100%, объемная доля водорода находится в диапазоне от 0 до 50%, а объемная доля инертного газа находится в диапазоне от 0 до 50%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2