

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035965**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.07

(21) Номер заявки
201890652

(22) Дата подачи заявки
2015.12.08

(51) Int. Cl. **C07C 51/12** (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
B01J 29/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ КАРБЕНИЛИРОВАНИЕМ МЕТАНОЛА

(31) **201510578383.5**

(32) **2015.09.11**

(33) **CN**

(43) **2018.10.31**

(86) **PCT/CN2015/096649**

(87) **WO 2017/041373 2017.03.16**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТУТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЭНС (CN)**

(72) Изобретатель:
**Ни Юмин, Чжу Вэньлян, Ши Лей, Лю
Хончао, Лю Юн, Лю Чжунминь (CN)**

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

(56) CN-A-1091119
CN-A-103896766
CN-A-101421039
CN-A-101421219
CN-A-102215959
CN-A-102847550
CN-A-101613274
CN-A-103896768
CN-A-103896769

(57) Изобретение предлагает способ получения уксусной кислоты карбенилированием метанола, предусматривающий пропускание исходного материала, содержащего метанол, монооксид углерода и воду, через реакционную область, загруженную катализатором, содержащим кислотное молекулярное сито с адсорбированным органическим амином, и осуществление реакции в следующих условиях для получения уксусной кислоты. Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает высокую селективность по отношению к уксусной кислоте и хорошую устойчивость катализатора. Катализатор согласно настоящему изобретению не содержит благородных металлов, таких как родий или иридий, и не нуждается в дополнительном агенте, содержащем йод, и, таким образом, не образуется йодистоводородная кислота, вызывающая сильную коррозию, и т.п.

035965 B1

035965 B1

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения уксусной кислоты карбонилированием метанола.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Уксусная кислота представляет собой важный исходный химический материал, используемый, главным образом, для получения винилацетата, уксусного ангидрида, ацетата и т.д. Ее мировое производство составляет приблизительно 10 миллионов тонн в год. В настоящее время уксусную кислоту производят в промышленности в основном способами карбонилирования метанола, типичными представителями которых являются способы Monsanto или CativaTM, в которых система катализатора представляет собой координационные соединения родия или иридия (Adv. Catal, 53, 2010, 1). Недостатки этих двух способов, которые нуждаются в дополнительной оптимизации для улучшения экономической эффективности, определены следующим образом: во-первых, в процессе рециркуляции катализатора присутствует HI, вызывающая сильную коррозию, и, таким образом, реактор должен быть изготовлен из дорогостоящих материалов, устойчивых к коррозии; во-вторых, в существующем промышленном способе используются гомогенные катализаторы, и, таким образом, возникают огромные затраты энергии на разделение продуктов и катализатора; в-третьих, катализаторы на основе благородных металлов, такие как родиевый катализатор или иридиевый катализатор, имеют очень высокую стоимость; в-четвертых, получаемая уксусная кислота может содержать следовое количество йодидов, которые будут значительно влиять на качество уксусной кислоты, что представляет собой недостаток в получении продуктов последующей переработки уксусной кислоты.

В работе Fujimoto et al. (Chem. Lett., 1984, 2047) раскрыто, что метанол может быть превращен в уксусную кислоту посредством газофазного карбонилирования на кислотном молекулярном сите в качестве катализатора. Однако устойчивость катализатора и селективность в отношении уксусной кислоты являются очень низкими. Основная причина заключается в том, что при низкой температуре вода, производимая при образовании простого эфира метанола, будет вызывать пассивацию активных центров в молекулярном сите, в то время как при высокой температуре метанол будет легко превращаться в углеродный осадок и углеводород. Чтобы предотвратить воздействие воды, в работе Iglesia et al. осуществлена реакция карбонилирования с использованием диметилового эфира на молекулярном сите в качестве катализатора для получения метилацетата (Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2006, 1617). В документе CN 101613274 A раскрыт способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира, где в качестве катализатора использовано морденитовое молекулярное сито, модифицированное органическими аминами (пиридинами). Однако для получения уксусной кислоты указанный способ должен быть объединен со способами получения диметилового эфира из метанола и гидролиза метилацетата, что влияет на экономическую эффективность.

В документе WO 2007/128955 A1 раскрыт способ получения карбоновой кислоты и/или ее сложного эфира карбонилированием спирта и/или его производных монооксидом углерода с использованием содержащего серебро морденитового катализатора или морденитового катализатора в водородной форме. Однако устойчивость катализатора не является идеальной, и селективность в отношении уксусной кислоты не является высокой.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола.

Для этой цели настоящее изобретение предлагает способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола, предусматривающий пропускание исходного материала, содержащего метанол, монооксид углерода и воду, через реакционную область, загруженную катализатором, содержащим кислотное молекулярное сито с адсорбированным органическим амином, и осуществление реакции в следующих условиях для получения уксусной кислоты;

при этом кислотное молекулярное сито представляет собой одно или два молекулярных сита, выбранных из группы, состоящей из молекулярных сит с каркасом MOR и молекулярных сит с каркасом FER;

органический амин представляет собой один или более органических аминов, выбранных из группы, состоящей из пиридина, фениламина, циклогексиламина, пиперидина, замещенных пиридинов с одним или несколькими заместителями, замещенных фениламинов с одним или несколькими заместителями, замещенных циклогексиламинов с одним или несколькими заместителями и замещенных пиперидинов с одним или несколькими заместителями; и заместители независимо выбраны из галогена или C₁₋₃-алкильной группы;

реакционную область составляют один или более реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно;

условия реакции определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 350°C; давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа; массовая часовая объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,01 до 10 ч⁻¹; молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 1:1 до 100:1; и молярное соотношение воды и метанола находится в

диапазоне от 0,05:1 до 5:1.

Кислотное молекулярное сито представляет собой одно или два молекулярных сита, выбранных из группы, состоящей из кислотного морденитового молекулярного сита и кислотного молекулярного сита ZSM-35. Предпочтительно кислотное молекулярное сито представляет собой кислотное морденитовое молекулярное сито.

Согласно предпочтительному варианту осуществления атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 3 до 100. Предпочтительно атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 30.

Согласно предпочтительному варианту осуществления кислотное молекулярное сито содержит металл, и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 10%. Предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 2%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления металл представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из меди, железа, галлия, серебра, никеля и кобальта.

Согласно предпочтительному варианту осуществления металл введен в кислотное молекулярное сито одним или несколькими способами, выбранными из группы, состоящей из синтеза на месте применения, пропитывания и ионного обмена.

Согласно предпочтительному варианту осуществления в кислотном молекулярном сите присутствует формирующий агент, и массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 1 до 60%. Предпочтительно массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 10 до 30%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления формирующий агент представляет собой один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

Согласно предпочтительному варианту осуществления условия реакции определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 240 до 300°C; давление реакции находится в диапазоне от 3 до 7 МПа; массовая часовая объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,3 до 3,0 ч⁻¹; молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 5:1 до 20:1; и молярное соотношение воды и метанола находится в диапазоне от 0,2:1 до 1:1.

Согласно предпочтительному варианту осуществления реактор представляет собой реактор непрерывного действия, выбранный из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем или реактора с псевдоожиженным слоем.

Преимущества настоящего изобретения включают в себя, но не ограничены этим:

а) По сравнению с существующей технологией получения уксусной кислоты карбонилированием метанола способ согласно настоящему изобретению демонстрирует огромное улучшение селективности в отношении уксусной кислоты в качестве продукта с достижением уровня выше 95%; значительно повышена устойчивость катализатора; и активность катализатора остается в основном неизменной после осуществления реакции в течение 1000 ч. Это имеет огромный потенциал для промышленного применения.

б) По сравнению с традиционным промышленным способом катализа в гомогенной фазе для получения уксусной кислоты исходный материал, используемый в способе согласно настоящему изобретению, не содержит вводящего йодид агента, и не образуется йодистоводородная кислота (HI), вызывающая сильную коррозию. Кроме того, в продукте (уксусной кислоте) не содержатся йодиды, что может уменьшать расходы на капиталовложения в оборудование и глубокую очистку продукта. Реакция в способе настоящего изобретения представляет собой многофазный каталитический процесс, что может значительно сокращать расходы энергии на разделение катализатора и продукта. Молекулярное сито, используемое в качестве катализатора согласно настоящему изобретению, является очень дешевым по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов, такими как родиевый или иридиевый катализатор.

Подробное раскрытие вариантов осуществления

Настоящее изобретение предлагает способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола, предусматривающий пропускание исходного материала, содержащего метанол, монооксид углерода и воду, через реакционную область, загруженную катализатором, содержащим кислотное молекулярное сито с адсорбированным органическим амином, и осуществление реакции в следующих условиях для получения уксусной кислоты.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито представляет собой одно или два молекулярных сита, выбранных из группы, состоящей из молекулярных сит с каркасом MOR и молекулярных сит с каркасом FER.

Согласно настоящему изобретению реакционную область составляют один или более реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно.

Согласно настоящему изобретению органический амин представляет собой один или более органических аминов, выбранных из группы, состоящей из пиридина, фениламина, циклогексиламина, пиперидина, замещенных пиридинов с одним или несколькими заместителями, замещенных фениламинов с одним или несколькими заместителями, замещенных циклогексиламинов с одним или несколькими заместителями.

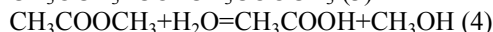
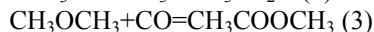
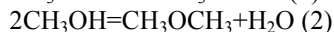
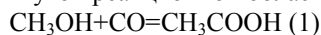
тителями и замещенных пиперидинов с одним или несколькими заместителями; и заместители независимо выбраны из галогена или C_{1-3} -алкильной группы.

Предпочтительно условия реакции определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 350°C; давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа; объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,01 до 10 ч⁻¹; молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 1:1 до 100:1; и молярное соотношение воды и метанола находится в диапазоне от 0,05:1 до 5:1.

Галоген представляет собой F, Cl, Br или I.

C_{1-3} -алкильная группа представляет собой метил, этил, н-пропил или изопропил.

Безотносительно к какой-либо теории авторы настоящего изобретения обнаружили, что в вышеупомянутой реакционной области происходят, главным образом, следующие реакции:



Реакция (1) реализована посредством реакций (2)-(4). Константа равновесия реакции (4) является относительно малой, и селективность в отношении уксусной кислоты может быть повышена путем добавления воды в исходный материал для реакции.

Согласно настоящему изобретению структурная формула пиридина представляет собой , структурная формула фениламина представляет собой , структурная формула циклогексиламина представляет собой , и структурная формула пиперидина представляет собой , причем они могут также быть замещенными и содержать одну или более групп, независимо выбранных из группы, состоящей из галогена (F, Cl, Br или I) и C_{1-3} -алкильной группы (например, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7). Например, замещенный пиридин может представлять собой , , , и т.п.; замещенный фениламин может представлять собой , , , и т.п.; замещенный циклогексиламин может представлять собой , , , и т.п.; замещенный пиперидин может представлять собой , , , и т.п.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито с абсорбированным органическим амином, используемое в качестве катализатора, может быть получено способом, включающим в себя стадии, определенные следующим образом: загрузка кислотного молекулярного сита в качестве катализатора в реакционную трубку, а затем при температуре адсорбции в диапазоне от 200 до 300°C пропускание газовой смеси с молярным содержанием органического амина в диапазоне от 0,001 до 3%, которая содержит органический амин и один или два газа, выбранных из группы, состоящей из монооксида углерода, водорода, азота, воздуха или аргона; после достижения насыщения адсорбента продувание катализатора с использованием газовой смеси, содержащей один или два газа, выбранных из группы, состоящей из монооксида углерода, водорода, азота, воздуха или аргона, при текущей температуре в течение от 1 до 6 ч для получения катализатора, содержащего кислотное молекулярное сито с абсорбированным органическим амином. В катализаторе, содержащем кислотное молекулярное сито с абсорбированным органическим амином, органический амин адсорбирован, главным образом, химически.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито предпочтительно представляет собой одно или более молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из кислотного морденитового молекулярного сита, молекулярного сита ZSM-35, молекулярного сита в виде сокристалла, содержащего структурный блок MOR, молекулярного сита в виде смешанного кристалла, содержащего структурный блок MOR, молекулярного сита в виде сокристалла, содержащего структурный блок FER, и молекулярного сита в виде смешанного кристалла, содержащего структурный блок FER. При этом молекулярное сито в виде сокристалла, содержащее структурный блок MOR, означает, что в монокристалле молекулярного сита существует не только структурный блок MOR, но также существует другой структурный блок молекулярного сита; и молекулярное сито в виде смешанного кристалла, содержащее структурный блок MOR, означает, что в молекулярном сите существует не только структурный кристалл MOR, но также существует другой кристалл молекулярного сита; молекулярное сито в виде сокристалла, содержащее структурный блок FER, означает, что в монокристалле молекулярного сита существует не только структурный блок FER, но также существует другой структурный блок молекулярного сита; и молеку-

лярное сито в виде смешанного кристалла, содержащее структурный блок FER, означает, что в молекулярном сите существует не только структурный кристалл FER, но также существует другой кристалл молекулярного сита.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито предпочтительнее представляет собой чистую фазу морденитового молекулярного сита или чистую фазу молекулярного сита ZSM-35; предпочтительнее кислотное молекулярное сито представляет собой чистую фазу морденитового молекулярного сита.

Согласно настоящему изобретению атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al предпочтительно находится в диапазоне от 3 до 100; предпочтительнее атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 30.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито предпочтительно содержит металл; и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 10%; предпочтительнее массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 2%.

Согласно настоящему изобретению металл предпочтительно представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из меди, железа, галлия, серебра, никеля и кобальта.

Согласно настоящему изобретению место нахождения металла, присутствующего в молекулярном сите, предпочтительно представляет собой одно или более мест нахождения, выбранных из группы, состоящей из центров ионного обмена в молекулярном сите, каналов молекулярного сита, поверхности молекулярного сита и каркаса молекулярного сита.

Согласно настоящему изобретению металл предпочтительно введен в кислотное молекулярное сито одним или несколькими способами, выбранными из группы, состоящей из синтеза на месте применения, пропитывания и ионного обмена.

Согласно настоящему изобретению металл присутствует в виде ионов в центрах ионного обмена, или присутствует в форме оксида металла в канале или на поверхности молекулярного сита, или занимает положения тетраэдрически координированных атомов (Т) молекулярного каркаса посредством изоморфного замещения.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито означает молекулярное сито в водородной форме или модифицированное металлом молекулярное сито в водородной форме.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито может быть модифицировано посредством последующей десицилирующей обработки или последующей деалюминирующей обработки. Последующая десицилирующая обработка представляет собой обработку щелочным раствором. Обычно используемые щелочные растворы включают в себя водные растворы гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида аммония, карбоната натрия и бикарбоната натрия. Последующая деалюминирующая обработка представляет собой обработку кислым раствором или обработку паром. Обычно используемые кислые растворы включают в себя водные растворы хлористоводородной кислоты, азотной кислоты, щавелевой кислоты, лимонной кислоты и уксусной кислоты. Обработку паром обычно проводят при температуре обработки в диапазоне от 400 до 700°C.

Согласно настоящему изобретению кислотное молекулярное сито может содержать одну или более структур, выбранных из группы, состоящей из микронной структуры, наноструктуры, микропористой структуры и мезомикропористой структуры.

Согласно настоящему изобретению в катализаторе предпочтительно присутствует формирующий агент; и массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 1 до 60%. Согласно настоящему изобретению в катализаторе предпочтительнее присутствует формирующий агент; и массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 10 до 30%.

Согласно настоящему изобретению формирующий агент предпочтительно представляет собой один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

Согласно настоящему изобретению моноксид углерода в исходном материале может представлять собой моноксид углерода или исходный газ, содержащий моноксид углерода и другой газ. Кроме того, исходный газ может содержать моноксид углерода, водород, неактивный газ и т.д.; при этом объемное содержание монооксида углерода находится в диапазоне от 50 до 100%; объемное содержание водорода находится в диапазоне от 0 до 50%; и объемное содержание неактивного газа находится в диапазоне от 0 до 50%. При этом неактивный газ содержит один газ или смесь нескольких газов, выбранных из группы, состоящей из азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана. Предпочтительно исходный газ представляет собой синтез-газ. Синтез-газ может быть получен посредством конверсии угля, природного газа, нефтяного масла или биологических веществ.

Согласно настоящему изобретению условия реакции предпочтительно определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 240 до 300°C; давление реакции находится в диапазоне от 3 до 7 МПа; массовая часовая объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,3 до 3,0 ч⁻¹; молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 5:1 до 20:1; и молярное соотношение воды и метанола находится в диапазоне от 0,2:1 до 1:1.

Согласно настоящему изобретению реактор предпочтительно представляет собой реактор непрерывного действия, выбранный из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем или ре-

актора с псевдоожиженным слоем, в котором может быть реализована непрерывная реакция. Предпочтительнее реактор представляет собой один или более реакторов с неподвижным слоем. При этом режим реакции представляет собой непрерывную реакцию. Реактор с неподвижным слоем может представлять собой один или более реакторов. Когда использованы несколько реакторов с неподвижным слоем, реакторы соединены последовательно, параллельно или в сочетании последовательного и параллельного соединений.

Примеры

Настоящее изобретение подробно проиллюстрировано в сочетании с конкретными примерами следующим образом. Следует понимать, что указанные примеры использованы только для иллюстрации настоящего изобретения, но не для ограничения его объема.

Если не указано иное, исходный материал и катализатор, используемые в примерах настоящего изобретения, представляют собой товарные продукты, приобретенные и используемые непосредственно в полученном виде.

Аналитические методы, вычисленные степени превращения и селективности в примерах определены следующим образом:

Для автоматического анализа использовали газовый хроматограф Agilent 7890, который имеет автоматическое устройство для отбора проб газа, пламенно-ионизационный детектор (ПИД) и капиллярную колонку с полиэтиленгликолевой фазой, обработанной нитротерефталевой кислотой (FFAP).

В некоторых примерах настоящего изобретения степень превращения и селективность вычислены на основе углеродного числа молей метанола:

Степень превращения метанола = $\frac{(\text{углеродное число молей метанола во входящем материале}) - (\text{углеродное число молей метанола в выходящем материале})}{(\text{углеродное число молей метанола во входящем материале})} \times (100\%)$.

Селективность в отношении уксусной кислоты = $\frac{1/2 \times (\text{углеродное число молей уксусной кислоты в выходящем материале})}{[(\text{углеродное число молей метанола во входящем материале}) - (\text{углеродное число молей метанола в выходящем материале})]} \times (100\%)$.

Настоящее изобретение подробно описано в следующих примерах, но настоящее изобретение не ограничено указанными примерами.

Получение катализатора.

Пример 1.

1 кг морденита в натриевой форме (Si/Al=7) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить морденит в аммониевой форме. После этого морденит в аммониевой форме прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить морденит в водородной форме. Морденит в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц. После этого образец частиц загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси пиридина и азота при молярной концентрации пиридина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное морденитовое молекулярное сито с абсорбированным пиридином, которое использовали в качестве катализатора А. Состав катализатора А представлен в табл. 1.

Пример 2.

1 кг морденита в натриевой форме (Si/Al=30) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить морденит в аммониевой форме. После этого морденит в аммониевой форме прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить морденит в водородной форме. Морденит в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц. После этого образец частиц загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси пиридина и азота при молярной концентрации пиридина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное морденитовое молекулярное сито с абсорбированным пиридином, которое использовали в качестве катализатора В. Состав катализатора В представлен в табл. 1.

Пример 3.

1 кг ZSM-35 в натриевой форме (Si/Al=3) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить ZSM-35 в аммониевой форме. После этого ZSM-35 в аммониевой форме прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить ZSM-35 в водородной форме. ZSM-35 в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц. После этого образец частиц загружали в реактор из

нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси фениламина и азота при молярной концентрации фениламина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное молекулярное сито ZSM-35 с абсорбированным фениламином, которое использовали в качестве катализатора С. Состав катализатора С представлен в табл. 1.

Пример 4.

1 кг ZSM-35 в натриевой форме ($\text{Si}/\text{Al}=15$) троекратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить ZSM-35 в аммониевой форме. После этого ZSM-35 в аммониевой форме прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить ZSM-35 в водородной форме. ZSM-35 в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц. После этого образец частиц загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси циклогексиламина и азота при молярной концентрации циклогексиламина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное молекулярное сито ZSM-35 с абсорбированным циклогексиламином, которое использовали в качестве катализатора D. Состав катализатора D представлен в табл. 1.

Пример 5.

1 кг морденита ($\text{Si}/\text{Al}=100$) троекратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить молекулярное сито в аммонийной форме в виде сокристалла. После этого молекулярное сито в аммонийной форме в виде сокристалла прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить молекулярное сито в водородной форме в виде сокристалла. Молекулярное сито в водородной форме в виде сокристалла прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц. После этого образец частиц загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси пиперидина и азота при молярной концентрации пиперидина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное морденитовое молекулярное сито абсорбированным пиперидином, которое использовали в качестве катализатора E. Состав катализатора E представлен в табл. 1.

Пример 6.

1 кг морденита в натриевой форме ($\text{Si}/\text{Al}=20$) троекратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить молекулярное сито в аммониевой форме в виде смешанного кристалла. После этого молекулярное сито в аммонийной форме в виде смешанного кристалла прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить молекулярное сито в водородной форме в виде смешанного кристалла. После этого морденитовое молекулярное сито в водородной форме экструдировали с 20 мас.% оксида алюминия, чтобы получить образец в форме стержня диаметром 3 мм и длиной 3 мм. После этого образец в форме стержня загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси 4-метилпиперидина и азот при молярной концентрации 4-метил пиперидина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить кислотное морденитовое молекулярное сито с абсорбированным 4-метилпиперидином, которое использовали в качестве катализатора F. Состав катализатора F представлен в табл. 1.

Пример 7.

1 кг морденита в натриевой форме ($\text{Si}/\text{Al}=7$) троекратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить морденит в аммониевой форме. Морденит в аммониевой форме подвергали ионному обмену с водным раствором 0,1 моль/л нитрата меди при 80°C, чтобы получить морденит в аммониевой форме с содержанием 1 мас.% меди. После этого морденит в аммониевой форме с содержанием 1 мас.% меди прокаливали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить морденит в водородной форме. После этого морденит в водородной форме экструдировали с 20 мас.% оксида алюминия, чтобы получить образец в форме стержня диаметром 3 мм и длиной 3 мм. После этого образец в форме стержня загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси 4-хлорпиперидина и азота при молярной концентрации 4-хлор пиперидина 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить содержа-

щее медь кислотное морденитовое молекулярное сито с абсорбированным 4-хлорпиридином, которое использовали в качестве катализатора G. Состав катализатора G представлен в табл. 1.

Пример 8.

1 кг ZSM-35 в натриевой форме (Si/Al=15) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить ZSM-35 в аммониевой форме. ZSM-35 в аммониевой форме подвергали ионному обмену с водным раствором 0,1 моль/л нитрата серебра при 80°C, чтобы получить ZSM-35 в аммониевой форме с содержанием 0,5 мас.% серебра. После этого ZSM-35 в аммониевой форме с содержанием 0,5 мас.% серебра прокачивали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить ZSM-35 в водородной форме с содержанием 0,5 мас.% серебра. После этого ZSM-35 в водородной форме с содержанием 0,5 мас.% серебра экструдировали с 20 мас.% оксида алюминия, чтобы получить образец в форме стержня диаметром 3 мм и длиной 3 мм. После этого образец в форме стержня загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем с диаметром 32 мм, а затем обрабатывали потоком 500 мл/мин газообразной смеси циклогексилamina и азота при молярной концентрации циклогексилamina 0,3% в течение 6 ч до насыщения адсорбента при 280°C и атмосферном давлении; затем продували с использованием потока 500 мл/мин азота в течение 3 ч при 280°C и атмосферном давлении и после этого охлаждали до комнатной температуры, чтобы получить содержащее серебро кислотное молекулярное сито ZSM-35 с абсорбированным циклогексилamiном, которое использовали в качестве катализатора H. Состав катализатора H представлен в табл. 1.

Сравнительный пример 1.

1 кг морденита в натриевой форме (Si/Al=7) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить морденит в аммониевой форме. После этого морденит в аммониевой форме прокачивали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить морденит в водородной форме. Морденит в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц в качестве катализатора I. Состав катализатора I представлен в табл. 1.

Сравнительный пример 2.

1 кг ZSM-35 в натриевой форме (Si/Al=15) трехкратно подвергали ионному обмену с водным раствором 0,8 моль/л нитрата аммония при 80°C, чтобы получить ZSM-35 в аммониевой форме. После этого ZSM-35 в аммониевой форме прокачивали при 550°C в течение 4 ч на воздухе, чтобы получить ZSM-35 в водородной форме. ZSM-35 в водородной форме прессовали, измельчали и просеивали, выделяя фракцию от 5 до 10 меш, чтобы получить образец частиц в качестве катализатора J. Состав катализатора J представлен в табл. 1.

Таблица 1
Состав катализаторов в примерах 1-8 и сравнительных примерах 1 и 2

Пример / сравнительный пример	Номер катализатора	Типы молекулярных сит в катализаторах	Соотношение кремния и алюминия (Si/Al) в молекулярных ситах	Содержание металла в катализаторах на основе молекулярных сит	Органические амины, адсорбированные на катализаторах	Формирующий агент в катализаторах и его содержание
Пример 1	A	морденит	7	отсутствует	пиридин	отсутствует
Пример 2	B	морденит	30	отсутствует	пиридин	отсутствует
Пример 3	C	ZSM-35	3	отсутствует	фениламин	отсутствует
Пример 4	D	ZSM-35	15	отсутствует	циклогексиламин	отсутствует
Пример 5	E	морденит	100	отсутствует	пиридин	отсутствует
Пример 6	F	морденит	20	отсутствует	4-метилпиридин	20% оксида алюминия
Пример 7	G	морденит	7	1% меди	4-хлорпиридин	20% оксида алюминия
Пример 8	H	ZSM-35	15	0,5% серебра	циклогексиламин	20% оксида алюминия
Сравнительный пример 1	I	морденит	7	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Сравнительный пример 2	J	ZSM-35	15	отсутствует	отсутствует	отсутствует

Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола.

Пример 9.

100 г катализатора A помещали в реактор из нержавеющей стали в форме трубки с внутренним диаметром 32 мм, а затем проводили реакцию в следующих условиях: температура реакции составляла 260°C, давление реакции составляло 5 МПа, массовая часовая объемная скорость метанола составляла 0,5 ч⁻¹, молярное соотношение монооксида углерода и метанола составляло 10:1, и молярное соотношение воды и метанола составляло 0,05:1. После прекращения реакции продукт анализировали методом газовой хроматографии, чтобы вычислить степень превращения метанола и селективность в отношении уксусной кислоты. Результаты реакции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты каталитической реакции в примерах 9-16 и сравнительных примерах 3 и 4

Пример / сравнительный пример	Катализатор	Температура реакции / давление реакции / массовая часовая объемная скорость метанола / монооксид углерода:метанол / вода:метанол	Время реакции (ч)	Степень превращения метанола (%)	Селективность в отношении уксусной кислоты (%)
Пример 9	A	260°C / 5 МПа / 0,5 ч ⁻¹ / 10:1 / 0,05:1	10	100	97,8
			100	100	97,7
			1000	100	97,5
Пример 10	B	240°C / 7 МПа / 3 ч ⁻¹ / 70:1 / 1:1	10	100	95,4
			100	100	95,2
			1000	100	95,1
Пример 11	C	200°C / 10 МПа / 0,3 ч ⁻¹ / 20:1 / 0,2:1	10	60,0	96,8
			100	59,8	96,7
			1000	59,5	96,7
Пример 12	D	270°C / 3 МПа / 6 ч ⁻¹ / 15:1 / 2:1	10	100	98,2
			100	100	98,1
			1000	100	98,0
Пример 13	E	150°C / 0,5 МПа / 0,01 ч ⁻¹ / 100:1 / 0,08:1	10	50,9	99,1
			100	50,4	99,0
			1000	50,2	98,9
Пример 14	F	350°C / 8 МПа / 0,5 ч ⁻¹ / 1:1 / 5:1	10	100	95,3
			100	100	95,2
			1000	100	95,1
Пример 15	G	260°C / 5 МПа / 0,5 ч ⁻¹ / 5:1 / 0,3:1	10	100	99,6
			100	100	99,4
			1000	100	99,2
Пример 16	H	270°C / 3 МПа / 6 ч ⁻¹ / 50:1 / 0,5:1	10	100	96,5
			100	100	96,2
			1000	100	96,0
Сравнительный пример 3	I	260°C / 5 МПа / 0,5 ч ⁻¹ / 10:1 / 0,05:1	2	100	96,3
			5	50,0	52,7
			10	5,8	6,8
Сравнительный пример 4	J	270°C / 3 МПа / 6 ч ⁻¹ / 15:1 / 2:1	2	100	88,6
			5	41,6	33,6
			10	2,6	5,0

Настоящее изобретение подробно раскрыто, как представлено выше, но настоящее изобретение не ограничено вариантами осуществления, подробно описанными в настоящем тексте. Специалисты в данной области техники понимают, что другие изменения и отклонения могут быть произведены без выхода за пределы объема настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения ограничен прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения уксусной кислоты карбонилированием метанола, предусматривающий пропускание исходного материала, содержащего метанол, монооксид углерода и воду, через реакционную область, загруженную катализатором, содержащим кислотное молекулярное сито с адсорбированным органическим амином, и осуществление реакции в следующих условиях для получения уксусной кислоты;

при этом кислотное молекулярное сито представляет собой одно или два молекулярных сита, выбранных из группы, состоящей из молекулярных сит с каркасом MOR и молекулярных сит с каркасом FER;

органический амин представляет собой один или более органических аминов, выбранных из группы, состоящей из пиридина, фениламина, циклогексиламина, пиперидина, замещенных пиридинов с одним или несколькими заместителями, замещенных фениламинов с одним или несколькими заместителями, замещенных циклогексиламинов с одним или несколькими заместителями и замещенных пиперидинов с одним или несколькими заместителями; и заместители независимо выбраны из галогена или C₁₋₃-алкильной группы;

реакционную область составляют один или более реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно;

условия реакции определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 350°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, массовая часовая объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,01 до 10 ч⁻¹, молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 1:1 до 100:1, и молярное соотношение воды и метанола находится в диапазоне от 0,05:1 до 5:1.

2. Способ по п.1, при этом кислотное молекулярное сито представляет собой одно или два молеку-

лярных сита, выбранных из группы, состоящей из кислотного морденитового молекулярного сита и кислотного молекулярного сита ZSM-35; предпочтительно кислотное молекулярное сито представляет собой кислотное морденитовое молекулярное сито.

3. Способ по п.1, в котором атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 3 до 100; предпочтительно атомное соотношение Si и Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 30.

4. Способ по п.1, в котором кислотное молекулярное сито содержит металл, и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 10%; предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 2%.

5. Способ по п.4, в котором металл представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из меди, железа, галлия, серебра, никеля и кобальта.

6. Способ по п.4, в котором металл введен в кислотное молекулярное сито одним или несколькими способами, выбранными из группы, состоящей из синтеза *in situ*, пропитывания и ионного обмена.

7. Способ по п.1, в котором в кислотном молекулярном сите присутствует формирующий агент, и массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 1 до 60%; предпочтительно массовая доля формирующего агента находится в диапазоне от 10 до 30%.

8. Способ по п.7, в котором формирующий агент представляет собой один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

9. Способ по п.1, в котором условия реакции определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 240 до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 3 до 7 МПа, массовая часовая объемная скорость метанола находится в диапазоне от 0,3 до 3,0 ч⁻¹, молярное соотношение монооксида углерода и метанола находится в диапазоне от 5:1 до 20:1, и молярное соотношение воды и метанола находится в диапазоне от 0,2:1 до 1:1.

10. Способ по п.1, в котором реактор представляет собой реактор непрерывного действия, выбранный из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем или реактора с псевдоожиженным слоем.

